

N° d'ordre
519

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le titre d'**Ingénieur - Docteur**

par

Pierre AMIOT

1^{re} Thèse :

Contribution à l'étude de la fragilité des aciers de structure alpha par l'hydrogène introduit à froid et à la diffusion de l'hydrogène dans les mêmes aciers.

2^e Thèse :

Réflexions sur les lois de Fick.

Soutenues le 23 Avril 1956 devant la Commission d'Examen

Président : M. E. DARMOIS

Examineurs : MM. G. CHAUDRON

J. BENARD

N° d'ordre

519

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le titre d'**Ingénieur - Docteur**

par

Pierre AMIOT

1^{re} Thèse :

Contribution à l'étude de la fragilité des aciers de structure alpha par l'hydrogène introduit à froid et à la diffusion de l'hydrogène dans les mêmes aciers.

2^e Thèse :

Réflexions sur les lois de Fick.

Soutenues le 23 Avril 1956 devant la Commission d'Examen

Président : M. E. DARMOIS

Examineurs : MM. G. CHAUDRON

J. BENARD

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen M.J. PERÈS.

PROFESSEURS :

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.).
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	De CUGNAC	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LEVY	T Physiologie comparée.	M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie physique.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	THELLIER	T Physique du Globe.
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.	AUDUBERT	T Electrochimie.
De BROGLIE	T Théories physiques.	L'HÉRITIER	T Génétique.
JOB	T Chimie générale.	GRIVET	T Radioélectricité.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	PONCIN	T Mécanique des fluides.
GARNIER	T Géométrie supérieure.	THIRY	T Mécanique appliquée.
PERES	T Mécanique des fluides et applications.	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres.
LAUGIER	T Physiologie générale.	QUELET	T Chimie organique.
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
BARRABE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physiques Mathématiques.	CUVILLIER	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
J. BOURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T Pétrographie.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T Physique nucléaire et Radioactivité.	TRILLAT	T Chimie physique.
PLANTEFOL	T Botanique.	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.).
CABANNES	T Recherches physiques.	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	VASSY	Physique de l'atmosphère.
PREVOST	T Chimie organique.	DESTOUCHES	Théories physiques.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	M. PRUVOST	T Géologie.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	AMIEL	T Chimie (P.C.B.).
WYART	T Minéralogie.	HOCART	T Minéralogie.
TEISSER	T Zoologie.	J.P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.).
MANGENOT	T Biologie végétale.	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).
P. AUGER	T Physique quantique et relativité.	MAY	Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER	T Physiologie des fonctions.	CHOQUET	T Calcul différent. et intégral.
PIVETEAU	T Géologie.	FELDMANN	Biologie (P.C.B.).
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	GUINIER	T Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	JOST	T Biologie (P.C.B.).
LAFFITTE	T Chimie générale.	FORTET	T Calcul des probabilités.
FAVARD	T Mécanique générale.	SCHWARTZ	T Méth. math. de la physique.
COULOMB	T Physique du globe.	CHOUARD	T Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).	MALAVARD	T Aviation.
CHRETIEN	T Chimie minérale	BRELOT	T Calcul différentiel.
P. DRACH	T Zoologie.	NORMANT	T Chimie (P.C.B.).
KASTLER	T Physique.	BENARD	Chimie (P.C.B.).
EPHRUSSI	T Génétique.	BUVAT	Botanique (E.N.S.).
WURMSER	T Biologie physico-chimique.	DUGUE	T Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE	T Géologie (S.P.C.N.).	GELOSO	Chimie (S.P.C.N.).
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.).	SOULAIRAC	Psychophysiologie.
LUCAS	T Physique.	ULRICH	T Physiologie végétale.
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	MARÉCHAL	T Optique théor. et appliquée.
ARNULF	T Optique appliquée.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
MAX MORAND	T Physique.	CHADEFAUD	Botanique.
SOLEILLET	T Physique.	DESTRIAU	Physique (M.P.C.).
FORTIER	T Mécanique expér. des fluides.	M ^{lle} Le BRETON	Physiologie générale.
DANJON	T Astronomie.	SALEM	Mathématiques générales.
FROMAGEOT	T Chimie biologique.	ESCLANGON	T Physique (P.C.B.).
LAPORTE	T Physique générale et Radioactivité.	LELONG	T Mathématiques générales.
JANET	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DEVILLERS	Anatomie et Histologie comparées.
PETIT	T Biologie maritime.	EHRESMANN	Topologie Algébrique.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T Embryologie.	GLANGEAUD	Géographie Physique et Géologie dynamique.
		GODEMENT	Mathématiques (M.P.C.).
		PISOT	Calcul des Probabilités.
		E. ROCH	Géologie.
		SCHATZMANN	Astrophysique.
		TERMIER	Paléontologie stratigraphique.
		ZAMANSKY	Mathématiques générales.

Secrétaire Général Ch. MONIER.

Ce travail m'a été proposé par Monsieur le Professeur P. Bastien. Il a été exécuté aux Laboratoires de Physique des Métaux de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, avec l'appui de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie.

Je prie Monsieur le Professeur P. Bastien de croire à la profonde reconnaissance que je lui porte pour l'intérêt et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie aussi vivement l'IRSID et ses Directeurs, Messieurs Delbart et Allard, pour le soutien qu'ils m'ont apporté.

Monsieur Sourdillon voudra bien aussi accepter mes remerciements pour son aide amicale et éclairée. Que mes camarades de laboratoire et le personnel de l'Ecole Centrale trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur concours généreux.

Enfin, je prie Madame P. Amiot de recevoir mes remerciements pour sa collaboration si précieuse et si dévouée.



A ma Mère.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552416_0036

P R É F A C E

La diffusion de l'hydrogène atomique dans le fer et les aciers, avec ses conséquences désagréables sur la capacité de déformation du métal, suscite, depuis de nombreuses années, l'intérêt des milieux scientifiques et industriels.

Dans ses travaux de recherches en vue de l'obtention du grade d'Ingénieur-Docteur, M. Pierre Amiot a apporté une contribution expérimentale et théorique dans ce domaine qui constitue, depuis de nombreuses années, une des spécialités du laboratoire de Physique des Métaux de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Poursuivant les recherches que nous avons développées dans ce domaine, seul tout d'abord, puis en collaboration avec M. Pierre Azou, M. Amiot, entrant en 1951 dans l'équipe penchée sur ce problème, a étudié notamment l'influence de la structure micrographique sur la fragilisation par l'hydrogène. A cet effet, il a utilisé tout particulièrement un acier au chrome-molybdène susceptible de prendre, par traitements thermiques, les diverses structures alpha possibles, ainsi qu'une méthode de chargement en hydrogène par voie électrolytique bien contrôlée.

Ces essais ont permis de montrer un comportement très différent des diverses structures et de mettre nettement en évidence la supériorité des structures fines et coalescées, thermodynamiquement stables, dont la fragilisation par l'hydrogène est faible.

A partir de ces données, nous avons pu développer des conséquences théoriques qui ont été le fil directeur ayant permis la mise au point des aciers qui se fragilisent peu dans les atmosphères humides d'hydrogène sulfuré et qui apportent ainsi une solution au problème des tubings de l'exploitation de gaz naturel de Lacq. Ces conséquences expliquent, en particulier, pourquoi des aciers de composition chimiques différentes, mais de structures analogues, peuvent convenir également. La méthode de chargement électrolytique contrôlée a pu également être ensuite utilisée pour le classement, par les soins du Laboratoire de Physique des Métaux de l'Ecole Centrale, des divers aciers français et étrangers proposés pour résoudre cette délicate question, d'intérêt national.

M. Amiot ayant également abordé l'étude de l'influence d'un écrouissage de l'acier préalablement à son chargement en hydrogène, a pu en tirer des conclusions d'un intérêt théorique, mais il a également montré, ce qui a des conséquences pratiques, que ce sont les structures, définies précédemment, les moins sensibles à l'hydrogène, qui supportent le plus facilement d'être chargées à l'état écroui.

Enfin, se penchant sur la diffusion de l'hydrogène, il a été conduit à établir un dispositif expérimental permettant l'étude de cette diffusion, à la température ordinaire, à travers des plaques d'acier. L'étude des courbes donnant les volumes diffusés, cumulés en fonction du temps, a conduit à préférer à la courbe directe l'utilisation de la courbe dérivée d'une exploitation plus facile. Enfin, une contribution à la signification, encore assez controversée, du transfert de potentiel accompagnant le passage de l'hydrogène d'une face à l'autre, a été apportée et pourra être ultérieurement développée.

Des études de cette ampleur n'auraient pu être menées à bien sans l'aide précieuse de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie que nous remercions bien vivement ici : elles apportent, une fois de plus, la confirmation que des études à caractère théorique, poursuivies avec la seule intention d'apporter quelques clartés sur un phénomène complexe, ont souvent des applications pratiques étendues.

Paul BASTIEN,

*Directeur de la Recherche Scientifique et
Professeur à l'Ecole Centrale des Arts et
Manufactures.*

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

HYDROGÈNE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

CHAPITRE I : ESSAIS DE TRACTION ET FRAGILITE DUE A L'HYDROGENE

A. — Généralités	7
B. — Aciers étudiés et traitements thermiques	7
C. — Chargement en hydrogène	13
D. — Essais de traction	15
E. — Résultats à différentes températures	18
F. — Discussion des résultats	27
G. — Quantités d'hydrogène introduites par électrolyse, frottement interne et résistivité	33

CHAPITRE II : INFLUENCE DE L'ECROUISSAGE SUR LA FRAGILITE DUE A L'HYDROGENE

A. — Mode opératoire et notations	35
B. — Résultats et interprétation	37

CHAPITRE III : RUPTURE DIFFEREES EN PRESENCE D'HYDROGENE CATHODIQUE

A. — Généralités	39
B. — Méthodes expérimentales	39
C. — Résultats	41

CHAPITRE IV : CONCLUSIONS GENERALES	47
---	----

..*

DEUXIÈME PARTIE

DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE A TRAVERS LES ACIERS A TEMPÉRATURE AMBIANTE

CHAPITRE I : GENERALITES	51
CHAPITRE II : MESURES POTENTIOMETRIQUES	
A. -- Généralités	57
B. Description des essais - Résultats	59
C. -- Discussion des résultats	59
D. -- Conclusions	60
CHAPITRE III : MESURES VOLUMETRIQUES	
A. -- Bibliographie critique	61
B. -- Description de l'appareil employé, Technique expérimentale	63
C. -- Estimation de la précision des mesures	70
D. -- Résultats	71
— 1. sur l'acier extra doux	74
— 2. sur les différentes structures des aciers faiblement alliés	75
E. -- Discussions des résultats - Conclusions	76
CHAPITRE IV : CONCLUSIONS GENERALES	77
.	
BIBLIOGRAPHIE	79

PREMIÈRE PARTIE

INFLUENCE DE L'HYDROGÈNE
SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES ACIERS
FAIBLEMENT ALLIÉS

CHAPITRE I

ESSAIS DE TRACTION ET FRAGILITÉ DUE À L'HYDROGÈNE

A. — GENERALITES

On sait que l'hydrogène a une influence surtout sur les propriétés de rupture des aciers, les autres propriétés mécaniques habituellement étudiées ne subissant qu'une variation du deuxième ordre. En conséquence, les méthodes les plus couramment employées pour mettre en évidence le phénomène de fragilité due à l'hydrogène sont soit les essais de traction, soit les essais de pliages alternés, le point commun entre ces deux types d'essais étant de faire travailler le métal plastiquement jusqu'à rupture.

La bibliographie existant sur les essais de traction effectués sur éprouvettes chargées en hydrogène est extrêmement abondante. Lorsque nous avons commencé notre étude, peu de résultats étaient connus concernant l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers alliés. Par contre, le fer et les aciers à très bas carbone avaient fait l'objet de nombreuses recherches. Pour ces métaux à l'état recuit, les résultats les plus importants étaient les suivants [1] [2] [3] [4] :

- l'apparition de la fragilité nécessite un écrouissage ; nous verrons que ce point n'est pas forcément nécessaire (structures très susceptibles à l'hydrogène, ruptures différées) ;
- à température ordinaire, la fragilité due à l'hydrogène disparaît lorsque la vitesse de déformation est grande (traction par choc) ;
- à vitesse de traction normale, la fragilité commence par croître lorsqu'on abaisse la température au-dessous de l'ambiante ; puis elle décroît jusqu'à s'annuler avant que soit atteinte la température de l'air liquide.

Le but de notre étude consiste à comparer et à tenter d'expliquer les comportements, vis-à-vis de l'hydrogène, des différentes structures possibles du domaine alpha de deux aciers faiblement alliés.

**

B. — ACIERS ETUDIÉS ET TRAITEMENTS THERMIQUES

Notre choix s'est porté sur des aciers de construction de structure α , faiblement alliés, susceptibles de donner par des traitements thermiques appropriés la gamme des structures perlitique, bainitique et sorbitique. Nous donnons au *tableau I* les compositions chimiques de ces deux aciers :

TABLEAU I
Composition chimique des aciers étudiés

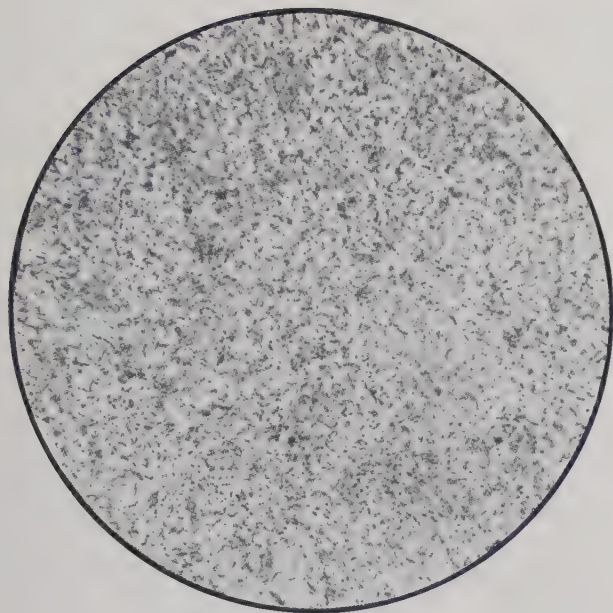
Repère	C %	Si %	S %	P %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %
Acier B	0,26	0,23	0,007	0,012	0,44	0,25	1,02	0,30
Acier C	0,37	0,08	0,005	0,018	0,92	1,37	0,92	0,20

Ces aciers furent livrés en barres de 22 mm de diamètre sur lesquelles nous avons effectué un traitement de normalisation. Le choix des conditions des traitements thermiques fut fait en s'aidant des diagrammes de dilatation obtenus au dilatomètre différentiel Chevenard et d'une détermination à peu près complète des courbes T.T.T.

Munis de ces renseignements, et avec contrôle micrographique, nous avons adopté les traitements thermiques indiqués au *tableau II*.

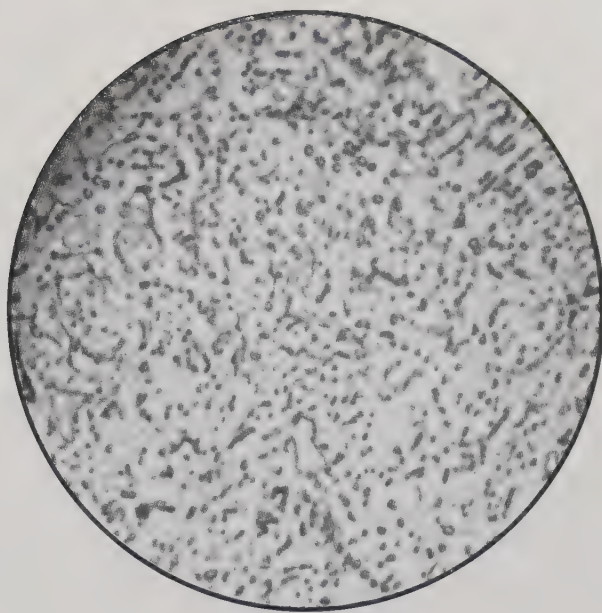
TABEAU II
Traitements thermiques des aciers étudiés

ACIER B	
BG — Perlite globulaire	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à l'huile globulisation par 3 cycles 750°C-15 mn, 680°C-30 mn
BPF — Perlite lamellaire fine	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à 600°C- 2h refroidissement à l'air calme
BPG — Perlite lamellaire grossière	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à 725°C-2 h refroidissement à l'air calme
BBF — Bainite fine	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à 350°C-30 mn refroidissement à l'air
BRG — Bainite grossière	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à 450°C-30 mn refroidissement à l'air
BS — Martensite revenue (sorbite)	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à l'eau revenu 550°C-15 mn
BM — Martensite	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à l'huile
ACIER C	
CG — Perlite globulaire	austénitisation 30 mn à 875°C trempe au bain de sel 1 mn à 300°C refroidissement à l'air calme réchauffage 1 h à 700°C refroidissement à 10° h jusqu'à 600°C puis air calme
CP — Perlite lamellaire	austénitisation 30 mn à 875°C refroidissement au four à 600°C au-delà refroidissement à l'air calme
CB — Bainite	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à 350°C-1 h refroidissement à l'air calme
CS — Martensites revenues (sorbites) 1° CS 1 2° CS 2	austénitisation 30 mn à 875°C puis trempe à l'huile revenu de 1 h à 350°C revenu de 1 h à 600°C
CM — Martensite	austénitisation 30 mn à 875°C trempe à l'huile



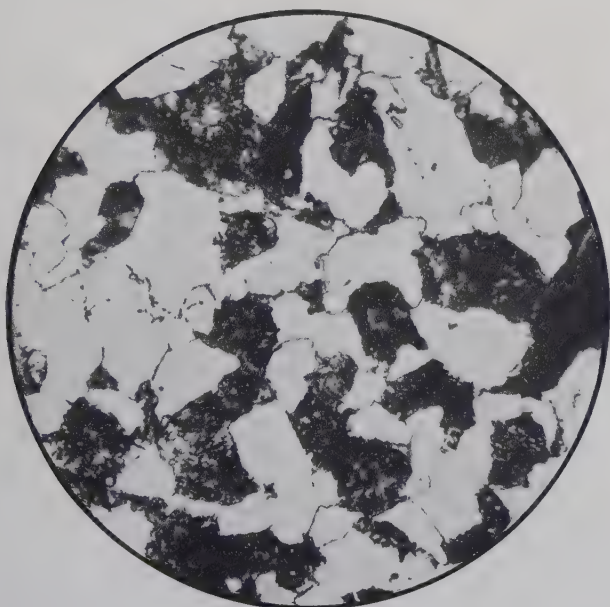
× 600

Fig. 1. — Acier au chrome-molybdène
Perlite globulaire.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



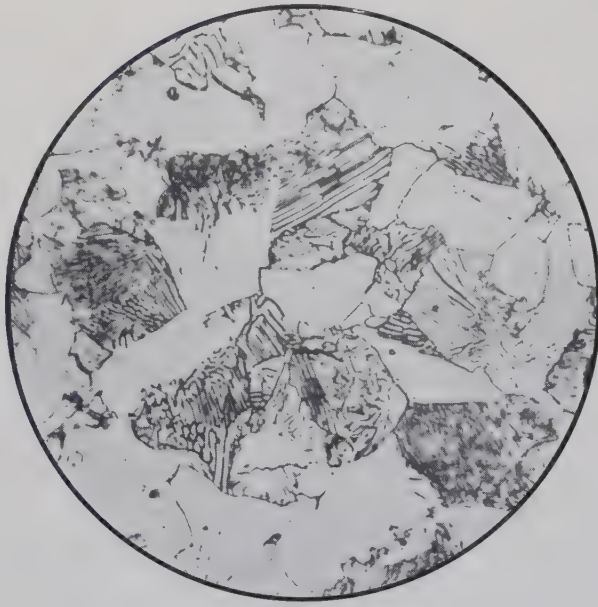
× 2 400

Fig. 2. — Acier au chrome-molybdène
Perlite globulaire.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



× 600

Fig. 3. — Acier au chrome-molybdène
Perlite lamellaire fine.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



× 600

Fig. 4. — Acier au chrome-molybdène
Perlite lamellaire grossière.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



× 600

Fig. 5. — Acier au chrome-molybdène
Bainite fine.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



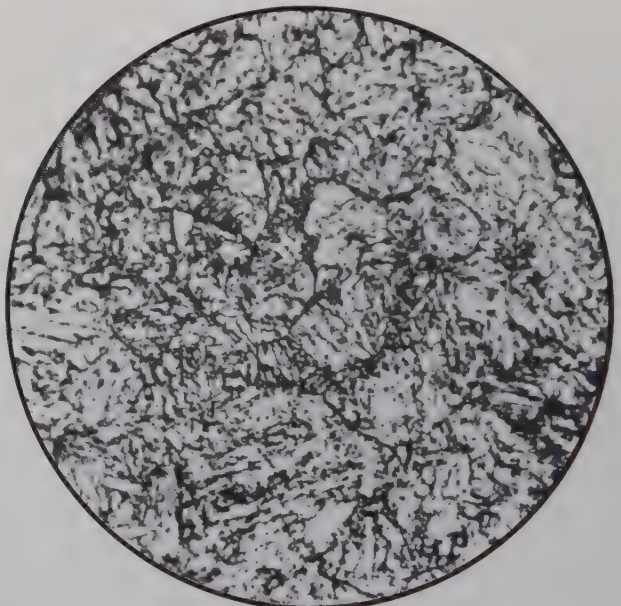
× 600

Fig. 6. — Acier au chrome-molybdène
Bainite grossière.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



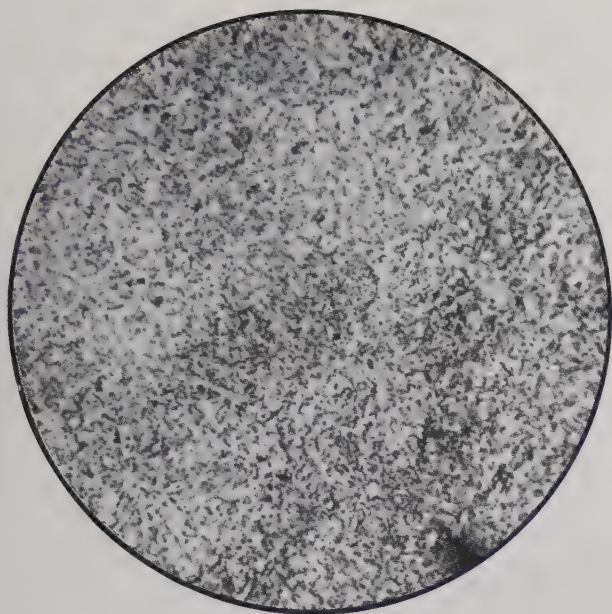
× 600

Fig. 7. — Acier au chrome-molybdène
Martensite.
Attaque : NO_3H alcoolique 4 %.



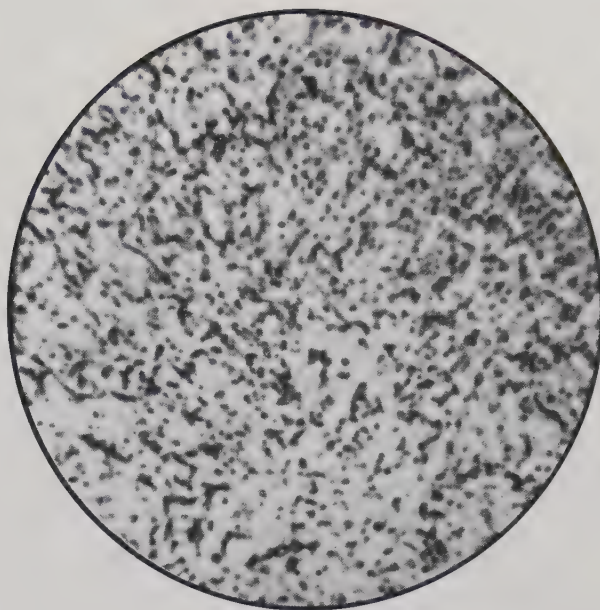
× 600

Fig. 8. — Acier au chrome-molybdène
Sorbite.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



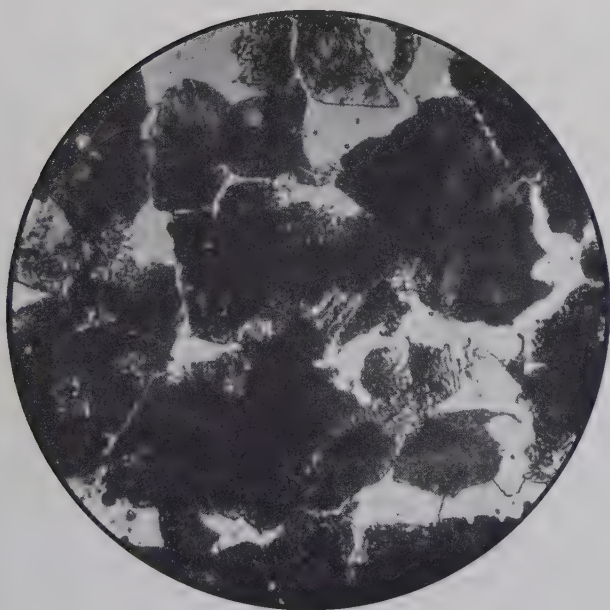
× 600

Fig. 9. — Acier au nickel-chrome-molybdène
Perlite globulaire.
Attaque électrolytique.



× 2 400

Fig. 10. — Acier au nickel-chrome-molybdène
Perlite globulaire.
Attaque électrolytique.



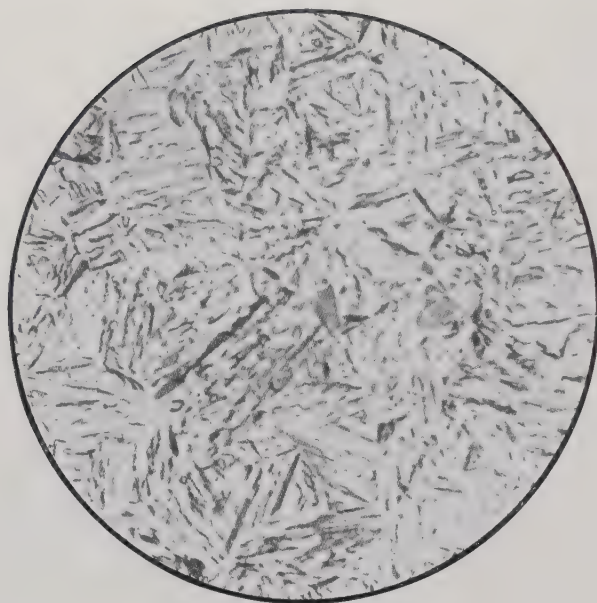
× 600

Fig. 11. — Acier au nickel-chrome-molybdène
Perlite lamellaire.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



× 600

Fig. 12. — Acier au nickel-chrome-molybdène
Bainite.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



× 600

Fig. 13. — Acier au nickel-chrome-molybdène
Martensite.

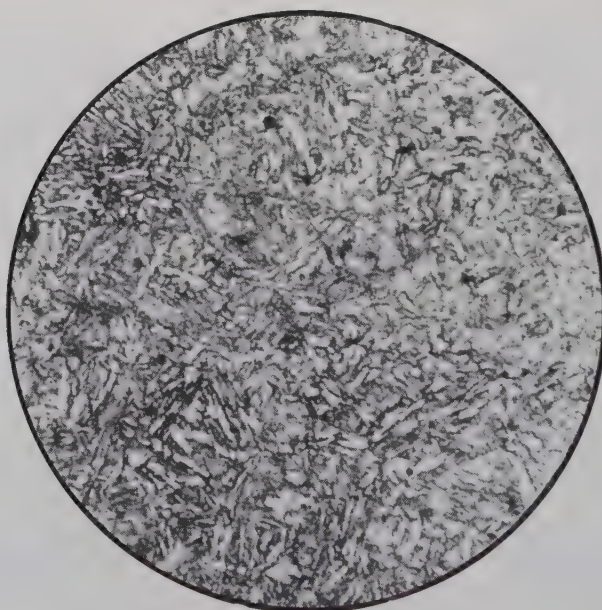
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



× 600

Fig. 14. — Acier au nickel-chrome-molibdène
Sorbite n° 1.

Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.



× 600

Fig. 15. — Acier au nickel-chrome-molybdène
Sorbite n° 2.

Attaque : NO_3H alcoolique 1 %.

Pratiquement, les opérations furent conduites de manière à n'apporter aucune modification chimique du produit traité. En particulier, nous avons surveillé fréquemment la stricte neutralité des bains de sels employés au chauffage des éprouvettes qui ne devaient plus subir d'autre usinage qu'une simple rectification. Dans tous les cas, chaque éprouvette était billée. On a pu ainsi vérifier que la dispersion des duretés d'un lot ne dépassait pas la dispersion propre d'une telle mesure.

Les aspects micrographiques obtenus sont donnés par la série de photographies numérotées de 1 à 15.

Les figures 1, 2, 9 et 10 montrent, à des grossissements différents, les deux structures que nous avons appelées perlites globulaires. Elles sont caractérisées par des carbures très fins et distribués avec une grande homogénéité.

Au point de vue de la terminologie, l'appellation des perlites globulaires peut être discutable, puisque ces structures ont été produites par revenu à haute température de martensites et non par coalescence de perlites lamellaires, ou, mieux, par précipitation directe à partir de la phase gamma au voisinage immédiat du point de transformation, c'est-à-dire au voisinage de la zone de température de précipitation normale des perlites lamellaires. Pourtant, compte tenu des températures élevées de revenu que nous avons choisies, nous pensons qu'il ne doit pas y avoir de différence très sensible entre les produits que nous avons obtenus et les perlites globulaires conventionnelles obtenues à partir de la phase gamma par des cycles de précipitation et de redissolution partielle correspondant successivement au passage dans les domaines alpha et gamma.

Les perlites lamellaires (fig. 3, 4 et 11) sont assez difficiles à obtenir avec ces aciers, en particulier la perlite grossière de l'acier B qui montre une nette tendance au divorce, après deux heures de traitement et surtout les perlites de l'acier C qui sont pratiquement impossibles à obtenir par traitement isotherme : en effet, au maximum de la vitesse de transformation, soit vers 650°C, la précipitation de carbure n'est pas commencée au bout de deux heures de maintien en température. Notons que la perlite lamellaire de l'acier C est très fine.

Nous avons étudié l'acier B avant l'acier C. C'est pourquoi nous n'avons réalisé qu'une seule structure bainitique de l'acier C, dans la zone des bainites inférieures (fig. 5, 6 et 12). Nous avons vérifié pour les deux bainites de l'acier B que nos traitements conduisaient à une transformation complète de la phase gamma. Cette vérification a été faite aux rayons X sur un appareil Norelco.

La martensite de l'acier B, obtenue par trempe à l'huile pour limiter à une valeur admissible les déformations de trempe, quoique possédant la dureté de la martensite pure, montre un allongement de rupture supérieur à celui qu'on pouvait attendre. Ce fait permet de supposer qu'à la martensite doit être mélangé un peu de bainite. Nous verrons que l'on peut tout de même étendre les résultats obtenus sur cette structure aux martensites pures (fig. 7 et 13).

Quant aux sorbites, l'expérience acquise sur l'acier B nous a conduit à étudier deux de ces structures sur l'acier C, l'une revenue à basse température, l'autre à haute température, pendant des temps suffisamment longs. On notera que la sorbite CS2 présente des traces de coalescence (fig. 8, 14 et 15).

♦♦

C. — CHARGEMENT EN HYDROGENE

Il n'est pas dans notre intention de discuter en détail la question du chargement en hydrogène qui a fait l'objet de nombreuses études [11], [60], [61], [62]. Nous nous bornerons ici à indiquer l'essentiel de la méthode expérimentale utilisée pour l'étude de la fragilité.

Chargement en hydrogène et fragilité.

Pour introduire de l'hydrogène dans l'acier, on peut s'adresser à deux types de méthodes : l'une à chaud, en atmosphère gazeuse sous pression ; l'autre à froid, soit par attaque directe de l'échantillon par des solutions acides, soit par électrolyse de solutions acides ou basiques. Pour que la méthode de chargement en phase gazeuse soit valable, il est nécessaire d'effectuer simultanément le traitement thermique et le chargement en hydrogène, ce qui ne va pas sans difficulté pour l'une comme pour l'autre de ces deux opérations. En particulier, on peut craindre pendant le refroidissement un important départ d'hydrogène, dû à la variation exponentielle de la diffusivité en fonction de la température.

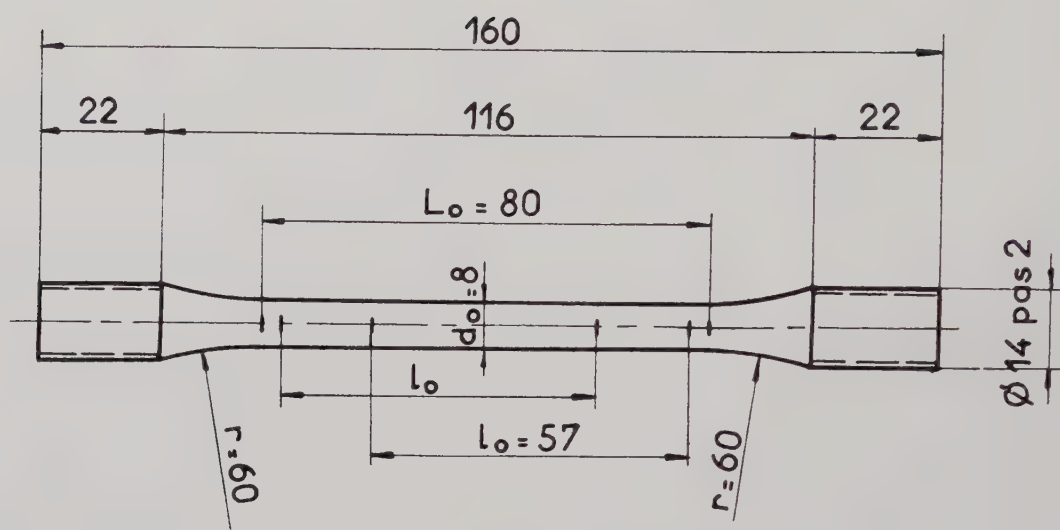


Fig. 16. — Epreuve de traction.

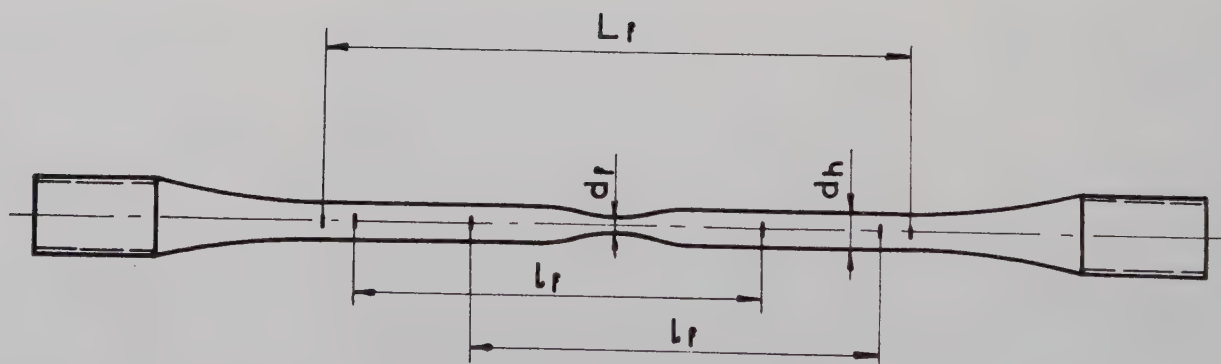


Fig. 17. — Epreuve de traction après rupture.

Il est reconnu que les chargements à froid peuvent être, dans certaines conditions, très efficaces. Nous avons été amenés à montrer, par exemple, qu'une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré — donc faiblement acide — pouvait développer des fragilités très élevées [58] [59]. L'effet accélérateur du soufre, déjà connu, a été ainsi précisé, en même temps qu'était mise en évidence l'influence de la dissociation ionique de l' H_2S , puisqu'aucune fragilité n'était développée dans des solutions d'hydrogène sulfuré dans le benzène cristallisable (constante diélectrique : 2,3).

Nous avons toutefois préféré travailler par électrolyse de solutions d'acide fort. L'avantage est de ne pas détériorer la surface des échantillons, comme cela arrive obligatoirement lors des chargements par attaque directe.

La compilation des résultats publiés antérieurement sur les aciers extra-doux montre que la fragilité est fonction de la concentration en hydrogène de l'échantillon. Lorsqu'on fait croître la concentration en hydrogène, la capacité de déformation plastique commence par décroître, puis reste constante tant que la concentration n'a pas atteint une certaine limite au-dessus de laquelle elle recommence à décroître. Cette dernière phase est attribuée à une détérioration non réversible du métal. Expérimentalement, c'est sur le palier de la courbe représentant la baisse de la capacité de déformation en fonction du temps de chargement que l'on cherche toujours à se placer, car c'est la région où il est le plus facile d'avoir des résultats reproductibles.

Nous noterons que les meilleures études publiées sur la fragilité ont été faites avec des échantillons ayant un indice de fragilisation assez élevé. La raison de cet état de chose est la suivante : plus la susceptibilité à l'hydrogène est faible, moins on est sûr d'avoir atteint la fragilisation maxima d'une part, et, d'autre part, moins les résultats sont reproductibles.

Nous trouverons des exemples de ceci dans nos résultats.

*
**

Méthode de chargement.

Nos chargements ont été faits dans des solutions d'acide chlorhydrique commercialement pur, dilué à 10 %, c'est-à-dire à la concentration de 1 molécule-gramme d'acide par litre. Le courant d'électrolyse était fourni sous 6 V par une batterie d'accumulateurs de forte capacité. Les éprouvettes de traction utilisées avaient leurs têtes prises dans deux montages en chlorure de polyvinyle protégeant les filetages. L'arrivée du courant s'effectuait par une pointe à vis s'adaptant sur le trou de centrage de la tête de l'éprouvette, provoquant un contact électrique à l'abri de l'acide. En vue d'éviter la pénétration d'acide dans les protections, nous coulions une mince couche de paraffine sur le congé de l'éprouvette. L'anode était constituée par un charbon.

Nous chargeons en hydrogène les éprouvettes deux à deux dans différents bacs d'acide d'une capacité nominale voisine de deux litres, avec une densité de courant de 1,5 A/dm², en renouvelant systématiquement l'acide pour chaque couple d'éprouvettes et toutes les 48 heures lorsque le chargement dépassait cette durée.

En vue de contrôler les résultats, tous nos essais ont été au moins doublés. Toutefois, nous n'avons jamais chargé ensemble les deux éprouvettes devant se contrôler : en chargeant simultanément des éprouvettes de structures différentes, cela nous a permis de déceler de proche en proche les anomalies de chargement, non imputables aux éprouvettes elles-mêmes.

Jamais les temps d'électrolyse n'ont varié de plus de 5 % des temps prévus, ce qui, compte tenu des temps de chargement employés, est sans influence sur les résultats.

Grâce à une organisation minutieuse, le temps qui s'écoulait entre la fin de l'électrolyse et le début de l'essai de traction était en moyenne de 1 mn 30 s, c'est-à-dire moins de 10 % du temps de traction proprement dit.

*
**

D. — ESSAIS DE TRACTION

Les figures 16 et 17 donnent les caractéristiques des éprouvettes que nous avons employées. On remarquera l'importance considérable du rayon de raccordement entre le fût et les têtes des éprouvettes. Cette forme s'impose lors des essais à très basses températures, en vue de diminuer le nombre des ruptures prématurées dues aux concentrations de contraintes.

Les essais ont été effectués en très grande majorité sur une machine hydraulique Amsler de charge maximum 10 t. Quelques tractions ont été exécutées sur une autre machine Amsler capable de 50 t. Ces deux machines travaillent à vitesse d'allongement sensiblement constante.

Comme il n'était pas dans notre intention de rechercher l'influence du facteur vitesse de déformation sur la fragilité, nous avons choisi la vitesse de travail en fonction des résultats connus [1], [2], [6], [7], [8]. C'est ainsi que nous avons opéré à la vitesse de 1,5 mm/mn conduisant à des essais de traction d'une durée comprise entre 18 mn environ et 5 à 6 mn suivant la plasticité de l'échantillon étudié.

Par contre, nous voulions étudier la variation de la fragilité en fonction de la température. Pour ces essais, nous avons adopté le dispositif expérimental décrit par P. Azou dans sa thèse [1]. Nous avons borné notre étude à deux températures, -78 et -196°C , respectivement obtenues par un mélange acétone-neige carbonique et par de l'azote liquide. Les éprouvettes de traction étaient directement immergées dans ces bains refroidissants. A la suite des travaux de C. Benedicks [9], la question pouvait se poser de savoir quelle était l'influence de l'immersion dans un liquide sur le résultat d'un essai de traction. A température ordinaire, nous avons trouvé qu'elle était nulle. Ces résultats ont été confirmés par Hobson et Hewitt [6].

Dans tous les essais, nous avons déterminé les limites élastiques supérieures et inférieures E et G kg/mm^2 , la résistance à la rupture R kg/mm^2 , les allongements et les striction à la rupture A % et Σ %. De plus, nous avons mesuré le taux réel de rupture R_1 kg/mm^2 et la striction homogène Σ_h , définis par

$$R_1 = \frac{\text{charge de rupture}}{S_r} \text{ kg/mm}^2$$

$$\Sigma_h = 100 \frac{S_0 - S_h}{S_0} \%$$

Pour tous les essais effectués à température ambiante, nous avons construit les courbes rationnelles de traction [5] qui fournissent les contraintes vraies σ à chaque instant en fonction des écrouissages rationnels δ

$$\sigma = \frac{P}{S} \quad \delta = \text{Log} \frac{S_0}{S},$$

où P est la charge supportée par l'éprouvette dont la section est passée de S_0 à l'état initial, à S par déformation plastique.

La théorie voudrait que l'on ait

$$\sigma = \sigma_0 + K \delta^n$$

où n est l'indice d'écrouissage du matériau considéré. Si l'on construit la courbe en coordonnées doublement logarithmiques, on obtient une droite de pente n. Expérimentalement, la courbe s'éloigne de la droite théorique, aussi bien pour les allongements faibles que pour les grandes valeurs de l'écrouissage, et nous avons pu ainsi définir un « point d'inflexion » de coordonnées δ_x et σ_x . Nous reviendrons sur cette question lors de la discussion de nos résultats.

Nous avons chiffré la baisse de la capacité de déformation due à l'hydrogène de deux façons. D'abord classiquement, comme la réduction de la striction à la rupture des éprouvettes chargées en hydrogène par rapport à celle des éprouvettes non chargées ; les indices c et n représentant les quantités mesurées respectivement sur les éprouvettes chargées et non chargées, l'indice de fragilisation est représenté par la quantité :

$$F \% = 100 \frac{\Sigma_n - \Sigma_c}{\Sigma_n}$$

La deuxième méthode consiste à exprimer les striction sous forme d'écrouissages rationnels à la rupture δ_r . On a :

$$\delta_r = \text{Log} \frac{S_0}{S_t} = \text{Log} \frac{100}{100 - \Sigma}$$

Dans ces conditions, l'indice de fragilisation peut s'écrire :

$$\Phi \% = 100 \frac{\delta_{rn} - \delta_{rc}}{\delta_{rn}}$$

Le choix de la striction pour mesurer la baisse de la capacité de déformation résulte de la sensibilité de cette caractéristique à l'hydrogène et de la bonne précision avec laquelle sont généralement connus les diamè-

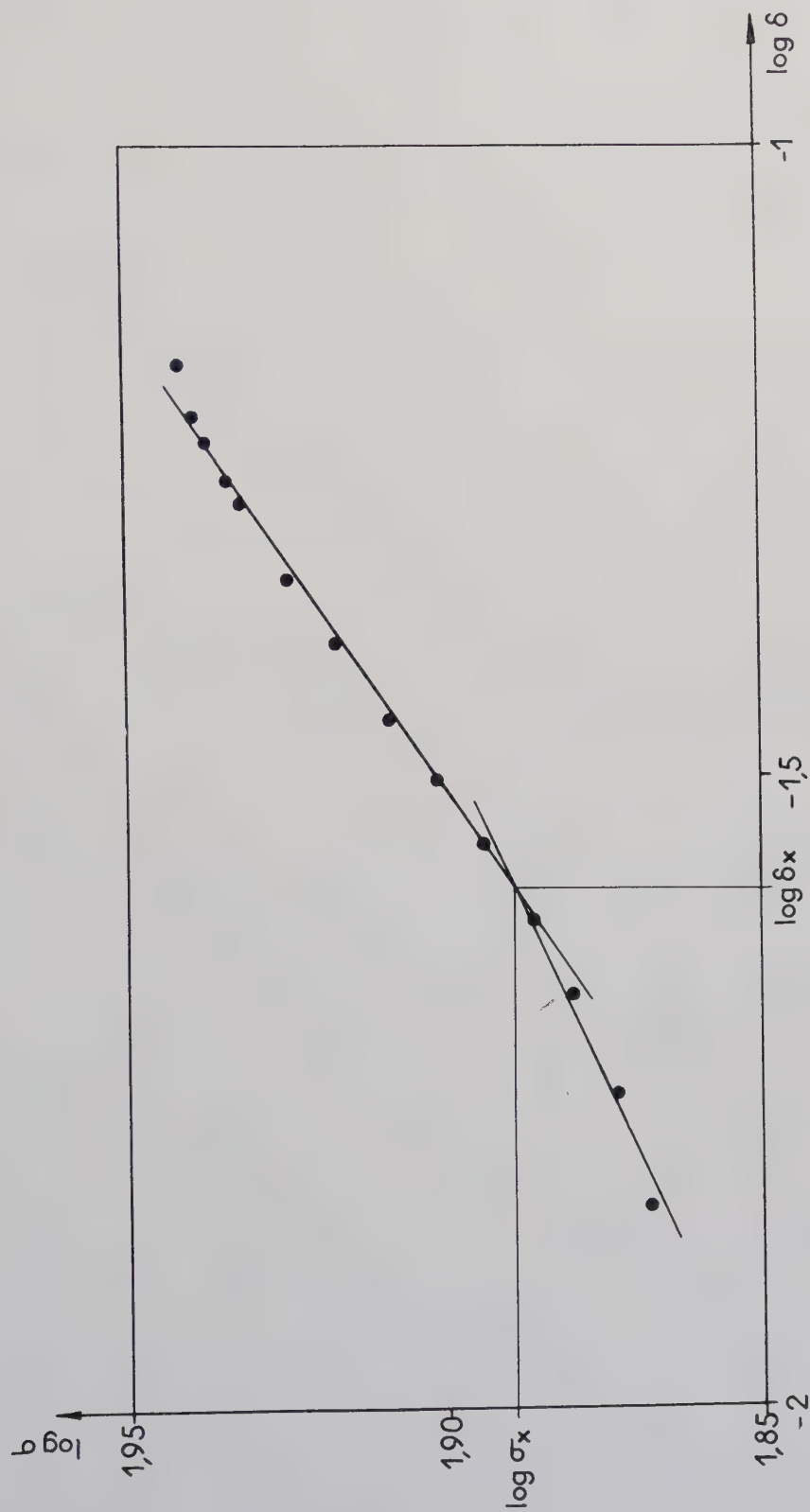


Fig. 18. — Courbe de traction rationnelle typique.

tres. L'allongement à la rupture $A \%$ convient moins bien, car il est la somme de deux parties, allongement localisé et allongement réparti, ce dernier n'étant pratiquement pas sensible à l'hydrogène.

* *

E. — RESULTATS A DIFFERENTES TEMPERATURES

Les *tableaux III* et *IV* donnent, pour les différentes structures, les principales caractéristiques mécaniques obtenues à température ambiante et étudiées en fonction du temps de chargement en hydrogène. Chaque chiffre donné dans ces tableaux est la moyenne d'au moins deux essais.

Il est en de mêmes des résultats consignés dans les *tableaux V, VI, VII* et *VIII*, concernant les propriétés mécaniques de nos aciers à -78°C et -196°C , chargés et non chargés en hydrogène.

Dans le *tableau IX*, on a reporté les résultats des calculs d'erreurs pour les propriétés mécaniques à température ambiante. Ces calculs d'erreurs ne font intervenir que les incertitudes maxima estimées des différentes mesures. Ils ne sont pas une expression de la dispersion des résultats — dont on dira quelques mots plus loin — mais seulement une estimation de la précision des mesures. L'erreur absolue sur Σ_h est d'environ $\pm 2 \%$, d'où une très mauvaise précision relative.

Les indices de fragilisation $\Phi \%$ exprimés en fonction des écrouissages rationnels à la rupture δ_r sont donnés dans le *tableau X*.

L'examen de la forme des courbes rationnelles de traction à température ambiante — dont un exemple typique est fourni par la perlite globulaire de l'acier au nickel-chrome-molybdène (*fig. 18*) — montre deux régimes: l'un au début de la phase plastique avec un indice d'écrouissage très faible, l'autre avec un indice d'écrouissage moyen assez élevé. Dans les courbes tracées en coordonnées doublement logarithmiques, le point d'intersection des deux droites moyennes a comme coordonnées δ_x et σ_x . Nous avons rapporté les valeurs moyennes de ces quantités obtenues sur chaque structure dans le *tableau XI*. Remarquons que la précision de la détermination de ce point ne permet pas de distinguer entre éprouvettes chargées et non chargées en hydrogène. Les valeurs données dans le *tableau XI* sont donc les moyennes des valeurs déterminées sur toutes les éprouvettes d'une même structure et tractionnées à température ambiante.

* *

TABLEAU III

**Influence du temps de chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques
de l'acier au chrome-molybdène déterminées à température ambiante**

Structures	Temps de chargement h	E kg/mm ²	G kg/mm ²	R kg/mm ²	R ₁ kg/mm ²	A %	Σ %	Σ_h %	n	F %
Perlite globulaire BG	0	53,8	49,8	63,6	151,1	24,1	76,0	9,5	0,180	—
	24	56,2	51,1	64,9	117,3	20,6	58,2	8,7	0,154	23,4
	48	56,6	49,5	63,0	139,2	24,4	71,6	8,9	0,165	5,9
	24 (1)	55,2	43,7	58,1	124,7	23,2	66,7	8,3	—	12,0
	48 (1)	55,8	48,4	62,3	141,1	25,4	71,6	10,2	—	5,8
	X (2)	49,6	45,4	60,2	145,5	25,7	76,2	9,7	0,199	0
Perlite lamellaire fine BPF	0	40,9	39,4	61,1	125,0	26,8	65,8	12,3	0,231	—
	24	43,8	41,5	61,4	92,4	21,1	40,6	10,6	0,212	38,4
	48	43,7	41,8	63,2	108,4	22,0	52,3	9,9	0,221	20,5
	X (2)	43,4	40,3	63,0	127,3	23,3	64,7	10,6	0,226	1,7
Perlite lamellaire grossière BPG	0	35,4	32,3	55,4	109,8	31,7	62,4	17,6	0,283	—
	24	36,9	34,5	55,3	89,7	28,1	45,8	16,8	0,243	26,6
	48	37,3	35,0	54,5	78,6	27,7	36,3	17,9	0,248	41,9
	X (2)	31,7	30,6	55,9	107,1	30,3	60,7	16,4	0,275	2,7

(1) Pour ces éprouvettes le chargement eut lieu sous $3A/\text{dm}^2$, soit une intensité double de l'intensité normale.

(2) Le signe X indique que les éprouvettes ont été chargées 48 h puis mises à dessorber 1 000 h sous mercure.

TABLEAU III (fin)

Influence du temps de chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques
de l'acier au chrome-molybdène déterminées à température ambiante

Structures	Temps de chargement h	E kg/mm ²	G kg/mm ²	R kg mm ²	R ₁ kg mm ²	A %	Σ %	Σ _h %	n	F %
Bainite grossière BBG	0	64,1	—	98,4	138,9	13,2	38,5	5,9	0,133	—
	24 (3)	64,6	—	93,2	97,1	4,6	4,1	4,1		89,3
	48 (3)	59,0	—	89,3	91,8	3,1	2,8	2,8		92,7
	X (2)	60,2	—	100,9	140,5	11,0	37,0	4,4	0,156	3,8
Bainite fine BBF	0	68,5	—	94,0	153,2	11,4	59,9	4,2	0,089	—
	24	73,4	—	91,9	112,3	7,5	26,4	3,1	0,080	56,0
	48	72,8	—	92,6	113,5	7,9	30,8	3,5	0,088	48,6
	X (2)	65,3	—	92,9	154,1	12,5	61,5	4,6	—	0
Martensite BM	0	122,1	—	173,7	262,9	10,5	47,4	4,5	0,146	—
	6 (3)	118,3	—	143,2	143,2	0,9	0,4	0,4		100
	24 (3)	—	—	54,0	54,0	0	0	0		100
	X (2)	115,0	—	168,1	242,6	9,6	46,9	4,6	0,123	0
Martensite revenue BS	0	102,9	—	111,1	190,6	13,6	63,1	4,6	0,067	—
	24	104,5	—	109,6	134,5	8,1	24,4	4,4	0,057	61,4
	48 (3)	102,6	—	108,5	112,5	4,0	3,5	3,5	0,045	94,1
	X (2)	101,0	—	108,5	178,9	13,3	62,4	5,3	0,065	1,1

(2) Le signe X indique que les éprouvettes ont été chargées 48 h puis mises à dessorber 1.000 h sous mercure.

(3) Les ruptures ont lieu avant le maximum de la charge.

TABLEAU IV

Influence du temps de chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques
de l'acier au nickel-chrome-molybdène déterminées à température ambiante

Structures	Temps de chargement t_h	E kg/mm ²	G kg/mm ²	R kg/mm ²	R ₁ kg/mm ²	A %	Σ %	Σ_h %	n	F %
Perlite globulaire CG	0	69,6	68,4	80,8	160,1	20,6	70,2	8,2	0,141	—
	24	71,4	68,9	80,6	159,4	20,0	69,6	7,9	0,136	1
	48	71,1	68,9	80,4	157,1	20,4	68,3	8,1	0,139	2,6
	76	70,5	69,3	80,2	152,2	21,2	64,6	8,1	0,140	8,0
	96	72,2	70,2	81,1	147,9	18,7	61,7	7,4	0,128	12,1
Perlite lamellaire CP	0	40,2	39,8	71,5	118,2	21,8	50,7	12,1	0,259	—
	24	41,7	40,3	70,8	112,4	20,2	47,4	10,7	0,262	6,7
	48	40,6	39,8	71,4	109,0	19,9	42,3	11,9	0,264	16,0
	72	41,5	40,5	73,5	113,6	20,2	44,3	10,4	0,234	12,6
	96	41,0	40,7	72,8	115,9	22,5	48,1	13,7	0,249	5,3
Bainite CB	0	107,2	—	140,0	232,7	11,3	64,4	3,7	0,077	—
	24 (1)	—	—	—	—	0	0	0	—	100
	48 (1)	—	—	—	—	0	0	0	—	100
Martensite CM	Traction impossible même sur les éprouvettes non chargées Dureté Brinell : 540									
Sorbite revenue à 350°C CS1	0	134,8	—	158,2	233,0	9,7	56,2	3,3	0,088	—
	24 (1)	—	—	—	—	0	0	0	—	100
	48 (1)	—	—	—	—	0	0	0	—	100
Sorbite revenue à 600°C CS2	0	93,5	93,5	103,8	176,6	14,4	62,5	6,1	0,080	—
	48	93,4	93,4	102,4	160,6	—	53,7	6,1	0,084	14,1
	72	94,9	94,9	103,4	157,9	17,7	51,4	5,9	0,071	17,8
	96	94,5	93,9	102,9	156,7	13,5 13,2	54,8	6,4	0,078	12,3

(1) Les ruptures ont lieu avant le maximum de la charge.

TABLEAU V

Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques
de l'acier au chrome-molybdène déterminées à — 78°C

Structures	Charg. [†] en H ₂	E	G	R	R ₁	A	Σ	Σ ₁₀	F
		kg/mm ²	kg mm ²	kg mm ²	kg/mm ²	%	%	%	%
BG	n	63,6	59,8	75,6	159,9	30,7	70,6	15,7	—
	c	63,8	57,1	70,1	87,1		23,8	13,0	66,3
BPF	n	51,9	49,6	74,5	142,0	26,3	62,1	14,1	—
	c	54,5	50,1	71,8	97,5	20,3	31,0	12,9	50,0
BPG	n	37,6	37,2	68,2	120,4	32,3	55,7	12,7	—
	c	46,9	42,0	65,0	81,7	24,0	12,1	56,1	78,3
BBG	n	71,8	—	107,3	152,3	14,9	42,1	7,4	—
	c (1)	60,9	—	100,8	103,3	3,3	2,5	2,5	94,1
BBF	n	73,8	—	100,8	159,7	14,1	56,8	6,0	—
	c	79,7	—	101,6	117,8	7,9	19,7	5,3	66,5
BM	n	130,9	—	171,8	229,1	5,7	35,6	1,1	—
	c (1)	121,8	—	139,1	139,7	0,9	0,5	0,5	100
BS	n	108,6	108,1	117,8	190,8	16,5	59,8	8,5	—
	c	111,7	111,3	112,3	120,5	3,1	7,6	2,3	87,4

(1) Les ruptures ont lieu avant le maximum de la charge.

TABLEAU VI

Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques
de l'acier au nickel-chrome-molybdène déterminées à — 78°C

Structures	Charg. ¹	E	G	R	R _l	A	Σ	Σ _h	F
	en H ₂	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²	%	%	%	%
CG	n	77,7	76,5	92,8	175,8	24,1	66,6	11,6	—
	c	81,8	79,0	92,7	133,3	18,8	39,5	10,9	40,7
CP	n	49,1	46,8	82,6	126,6	21,1	44,4	12,3	—
	c	50,9	49,2	83,5	115,8	20,0	34,5	12,9	22,3
CB	n	Ruptures prématurées							
	c								
CM	n	Ruptures prématurées							
	c								
CS1	n	Ruptures prématurées							
	c								
CS2	n	102,2	101,6	115,1	185,7	18,5	58,2	9,2	—
	c	101,6	101,6	114,0	150,7	14,7	34,3	9,5	41,1

TABLEAU VII

Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques
de l'acier au chrome-molybdène déterminées à -196°C

Structures	Charg. ⁽¹⁾ en H_2	E kg/mm^2	G kg mm^2	R kg mm^2	R_1 kg mm^2	A %	Σ %	Σ_h %	F %
BG	n	109,5	99,4	106,2	186,5	27,2	57,0	13,4	—
	c	114,7	103,5	109,8	193,2	26,8	57,1	13,8	0
BPF	n	93,6	90,3	102,8	128,8	20,2	21,0	15,0	—
	c	93,7	90,3	102,9	124,0	16,7	17,2	12,8	18,1
BPG	n (1)	90,3	85,2	96,0	113,1	18,3	15,1	15,1	—
	c (1)	89,7	84,9	94,9	113,3	19,8	16,2	16,2	0
BBG	n (1)	91,3	—	129,5	133,4	3,5	3,0	3,0	—
	c (1)	98,5	—	129,8	133,1	3,6	3,3	3,3	0
BBF	n (1)	109,0	—	129,9	142,6	7,8	9,1	9,1	—
	c (1)	108,8	—	130,6	144,0	8,3	9,3	9,3	0
EM	n c	Ruptures prématurées							
BS	n	146,0	144,8	147,5	226,9	18,1	49,6	10,7	—
	c	145,3	144,1	147,1	229,7	17,5	49,7	8,8	0

(1) Les ruptures ont lieu avant le maximum de la charge.

TABLEAU VIII

Influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques
de l'acier au nickel-chrome-molybdène déterminées à -196°C

Structures	Charg. ⁽¹⁾ en	E	G	R	R ₁	A	Σ	Σ_h	F
	H ₂	kg · mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²	%	%	%	%
CG	n	118,6	113,2	124,1	199,8	24,5	54,8	13,4	—
	c	118,5	111,6	122,4	205,7	23,7	54,4	13,8	0
CP	n (1)	96,8	96,8	113,3	119,1	7,3	6,5	6,5	—
	c (1)	95,5	95,5	111,0	118,7	6,8	7,0	7,0	0
CB	n c	Ruptures prématurées							
CM	n c	Ruptures prématurées							
CS1	n c	Ruptures prématurées							
CS2	n	136,6	134,7	142,8	213,0	19,3	46,7	11,7	—
	c	136,0	134,3	142,6	211,7	20,4	46,6	11,3	0

(1) Les ruptures ont lieu avant le maximum de la charge.

TABLEAU IX

Evaluation des erreurs sur les propriétés mécaniques obtenues à température ambiante

Structures	$\pm \Delta E$ kg/mm ²	$\pm \Delta R$ kg/mm ²	$\pm \Delta R_1$ kg/mm ²	$\pm \Delta A$ %	$\pm \Delta \Sigma$ %	$\pm \Delta F$ %
BG	0,5	0,5	n 5,4 c 4,0	n 1,1 c 2,0	n 0,6 c 1,9	3,0
BPF	0,4	0,5	n 3,5 c 3,7	n 1,1 c 1,1	n 0,8 c 1,0	2,3
BPG	0,4	0,5	n 3,1 c 3,3	n 1,2 c 2,0	n 0,8 c 2,2	4,2
BBG	2,4	0,9	3,5	n 1,1 c 1,1	n 1,0 c 1,5	4,1
PBF	2,4	0,9	4,5	n 1,1 c 1,1	n 0,8 c 1,2	2,6
BM	4,6	1,3	5,5	n 1,1 c —	n 0,9 c —	—
BS	1,0	1,0	n 5,7 c 5,6	n 1,1 c 1,1	n 0,8 c 3,1	5,0
CG	0,5	0,6	n 4,5 c 3,6	n 1,1 c 1,1	n 0,7 c 0,8	2,1
CP	0,4	0,8	n 2,8 c 2,2	n 1,1 c 1,1	n 1,0 c 1,0	3,6
CB	2,5	1,1	n 6,6 c —	n 1,1 c —	n 0,8 c —	—
CM	—	—	—	—	—	—
CS1	1,1	1,7	n 5,7 c —	n 1,0 c —	n 0,9 c —	—
CS2	0,9	0,9	n 5,4 c 4,3	n 1,2 c 1,1	n 0,8 c 1,0	2,6

TABLEAU X

Ecrouissages rationnels à la rupture et fragilités dues à l'hydrogène
des aciers étudiés mesurés à la température ambiante et à -78°C

Structures		Temp ^{res}		Ambiante		-78°C	
				δ_r	$\Phi \%$	δ_r	$\Phi \%$
BG	n			1,403	37,8	1,271	78,5
	c			0,873		0,272	
BPF	n			1,074	51,9	0,970	62,5
	c			0,516		0,364	
BPG	n			0,978	54,5	0,814	65,5
	c			0,445		0,281	
BBG	n			0,487	93,9	0,584	95,0
	c			0,030		0,027	
BBF	n			1,013	66,6	0,841	73,7
	c			0,306		0,221	
BM	n			0,643	100	0,441	84,2
	c			0,000		0,070	
BS	n			0,998	96,3	0,911	91,1
	c			0,037		0,080	
CG	n			1,211	20,6	1,097	54,1
	c			0,961		0,503	
CP	n			0,709	22,4	0,587	27,9
	c			0,550		0,423	
CB	n			1,304	100	—	—
	c			0,000		—	
CM	n			—	—	—	—
	c			—		—	
CS1	n			0,826	100	—	—
	c			0,000		—	
CS2	n			0,982	26,5	0,873	51,9
	c			0,722		0,420	

TABLEAU XI

Coordonnées des points de transition des courbes rationnelles de traction

Structures	δ_x	σ_x
BG	0,047	59
BPF	0,026 (1)	53 (1)
BPG	0,030	42
BBG	0,019	89
BBF	0,026	94
BM	0,012	150
BS	0,024	110
CG	0,033	78
CP	0,024	57
CB	0,007	140
CM	—	—
CS1	0,01 (1)	145
CS2	0,030	103

(1) Ces valeurs sont douteuses.

F. — DISCUSSION DES RESULTATS

1. Précision.

Le tableau des erreurs calculées donne une estimation de la précision de nos mesures. Si l'on considère la dispersion des propriétés influencées par la présence d'hydrogène, on s'aperçoit qu'elle est supérieure à la précision des mesures. Nous avons rassemblé dans le *tableau XII* les écarts et les valeurs moyennes des striction et des fragilités des différentes structures de l'acier au chrome-molybdène. On voit qu'en l'absence d'hydrogène les écarts sur les striction sont faibles et de l'ordre de la précision des mesures. Cela est vrai pour les chargements en hydrogène de 48 heures. Par contre, la dispersion devient très importante pour les chargements de 24 heures toutes les fois que le métal est peu fragile. Puisque, ainsi que nous l'avons expliqué, notre méthode de chargement était conçue pour nous permettre de déceler les défauts de chargement dues au procédé lui-même et que nous n'avons pas trouvé de corrélation entre des minima ou des maxima de fragilité, nous sommes amené à conclure que les variations importantes de fragilité enregistrées dépendent de facteurs incontrôlables, ou sont dues au mécanisme même de la diffusion de l'hydrogène.

**

2. Examen des résultats.

a. — Essais à température ambiante :

Ces essais montrent que les différentes structures ont un comportement tout à fait différent vis-à-vis de l'hydrogène. On constate que les structures sont d'autant moins sensibles à l'hydrogène qu'elles ont été obtenues à plus haute température. D'autre part, pour une structure donnée, par exemple les perlites lamellaires, c'est le produit ayant les constituants métallographiques les plus fins qui possède l'indice de fragilisation le plus faible.

TABLEAU XII

Dispersion des strictions et des fragilités mesurées à l'ambiante de l'acier au chrome-molybdène

Structures	Temps de chargt.	Σ	F
	h	%	%
BG	0	76,0 $\pm$ 1,6	
	24	58,2 $\pm$ 6,4	23,4 $\pm$ 8,0
	48	71,6 $\pm$ 4,5	5,9 $\pm$ 5,0
BPF	0	65,8 $\pm$ 0,2	
	24	40,6 $\pm$ 5,0	38,4 $\pm$ 5,5
	48	52,3 $\pm$ 0,5	20,5 $\pm$ 1,0
BPG	0	62,4 $\pm$ 0,5	
	24	45,8 $\pm$ 9,0	26,6 $\pm$ 14,0
	48	36,3 $\pm$ 0,7	41,9 $\pm$ 1,0
BBG	0	38,5 $\pm$ 0,5	
	24	4,1 $\pm$ 1,1	89,3 $\pm$ 3,0
	48	2,8 $\pm$ 0,5	92,7 $\pm$ 1,5
BBF	0	59,9 $\pm$ 2,3	
	24	26,4 $\pm$ 0,8	56,0 $\pm$ 1,3
	48	30,8 $\pm$ 1,5	48,6 $\pm$ 2,5
BM	0	47,4 $\pm$ 1,8	
	6	0,4 $\pm$ 0,4	100
	24	0	100
BS	0	63,1 $\pm$ 0,3	
	24	24,4 $\pm$ 15,0	61,4 $\pm$ 24,0
	48	3,5 $\pm$ 0,2	94,4 $\pm$ 0,4

Nous retrouverons ces propriétés lorsque nous examinerons les résultats d'essais d'écrouissage et de fragilité sous charge constante.

Au point de vue du chargement, nous constatons, dans le comportement des perlite globulaire, perlite lamellaire fine et bainite fine de l'acier au chrome-molybdène, des anomalies consistant en une fragilité plus grande après 24 heures de chargement qu'après 48 heures. Dans le cas de la perlite globulaire BG, les résultats cités portent sur 4 essais dans chaque cas. De plus, nous avons chargé des éprouvettes 24 et 48 heures en doublant la densité de courant sans que rien ne soit changé au résultat. Il est très difficile d'avancer une explication de ce phénomène qui peut être dû soit à une baisse de la concentration en hydrogène au bout d'un certain temps d'électrolyse, soit au contraire à un maximum de la fragilité lorsqu'il y a hétérogénéité de chargement [27].

b. — Essais à basses températures :

La martensite revenue de l'acier au chrome-molybdène (BS) ayant donné à -78°C une fragilité plus faible qu'à l'ambiante, phénomène singulier, nous avons fait des essais au-dessus de la température normale.

Pour réaliser un chauffage rapide des éprouvettes, nous nous sommes servi des vases utilisés pour les essais à froid, remplis d'huile de vaseline et chauffés électriquement à 100°C par une résistance immergée. Bien entendu, la vitesse de diffusion de l'hydrogène étant notablement plus élevée à 100°C qu'à l'ambiante, on pouvait se demander s'il restait encore de l'hydrogène dans le métal vers la fin de l'essai de traction. Pour vérifier

ce point, nous avons chauffé des éprouvettes chargées en hydrogène dans le bain d'huile pendant le temps que durait un essai de traction ; puis nous les avons rapidement refroidies à l'air comprimé avant de les tractionner à l'ambiante. Ces éprouvettes montrèrent une fragilité nettement plus faible que celle présentée par les éprouvettes chargées et tractionnées dans les mêmes conditions mais n'ayant pas subi de chauffage intermédiaire à 100°C. Cependant, comme le montrent les résultats du *tableau XIII*, on peut tout de même affirmer que la fragilité à 100°C est plus faible qu'à l'ambiante. La fragilité de la sorbite de l'acier au chrome-molybdène présente donc un maximum en fonction de la température probablement situé entre — 78°C et l'ambiante.

TABLEAU XIII

Influence d'un chauffage à 100°C sur la fragilité de la sorbite de l'acier au chrome-molybdène

Températures Epreuves	Essais à t = 20°C		Essais à t = 100°C	
	Σ %	F %	Σ %	F %
Epreuves non chargées en hydrogène ...	63,1	—	62,3	—
Epreuves chargées en hydrogène	3,5	94,4	31,7	49,1
Epreuves chargées, chauffées à 100°C puis tractionnées à l'ambiante	24,0	62,0	—	—

Donc, dans tous les cas, y compris la sorbite de l'acier au chrome-molybdène, la fragilité due à l'hydrogène de nos aciers passe par un maximum pour des températures en-dessous de l'ambiante.

A — 78°C, les fragilités sont aggravées par rapport à l'ambiante, mais pas toutes dans le même rapport : les perlites globulaires et la martensite de l'acier au nickel-chrome-molybdène revenue à 600°C sont les plus sensibles à cet abaissement de température, sans pourtant qu'il y ait une grande variation des propriétés à l'état non chargé. Les autres structures sont moins affectées.

A — 196°C, il y a deux cas à considérer. Le premier est celui des perlites globulaires et des sorbites de nos deux aciers. Ces structures montrent à — 196°C une plasticité importante chiffrée par des strictiones voisines de 50 %. On vérifie alors parfaitement bien ce résultat, connu sur les aciers à bas carbone, que la fragilité due à l'hydrogène a disparu à la température de l'air liquide [3], [4], [10].

Le second cas à considérer est celui des structures qui, à l'état non chargé en hydrogène, ont une faible capacité de déformation. C'est le cas des perlites lamellaires et des bainites de l'acier au chrome-molybdène et de la perlite lamellaire de l'acier au nickel-chrome-molybdène. Remarquons tout d'abord qu'une fluctuation de 0,08 mm sur le diamètre après rupture, soit en valeur relative environ 1 %, conduit, lorsque les strictiones sont de l'ordre de 20 %, à une erreur $\Delta \Sigma$ d'environ 2 %. Il en résulte une grande imprécision sur les faibles indices de fragilité. Par exemple, pour des éprouvettes ayant respectivement des strictiones de rupture de 20 et

16 % à l'état non chargé et à l'état chargé, on trouve un $\frac{\Delta F}{F}$ de 90 %. L'erreur absolue sur les indices de

fragilisation étant donc considérable dans le domaine des faibles plasticités, on ne doit tirer aucune conclusion du chiffre de 18 % calculé comme indice de fragilisation de la perlite lamellaire fine de l'acier au chrome-molybdène. Seule une étude statistique portant sur de nombreux échantillons pourrait permettre de dire s'il y a encore une sensibilité à l'hydrogène de ces structures aux très basses températures. Les résultats acquis, tant sur les aciers à bas carbone que sur les autres structures que nous avons étudiées, permettent de penser que cette perlite, peu ductile à froid, ne doit pas faire exception.

..

3° Remarques sur quelques propriétés mécaniques influencées par l'hydrogène.

Nous allons passer en revue les propriétés mécaniques autres que les caractéristiques de rupture de nos aciers.

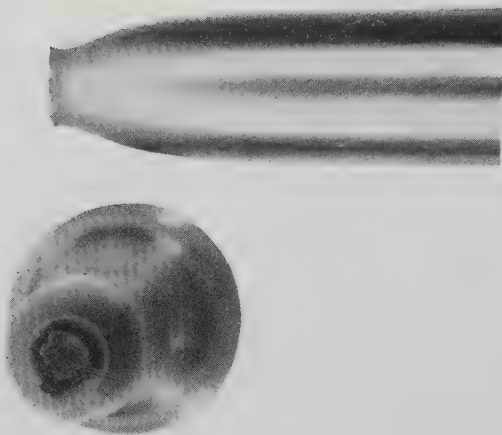


Fig. 19. — Cassure en coupelle.

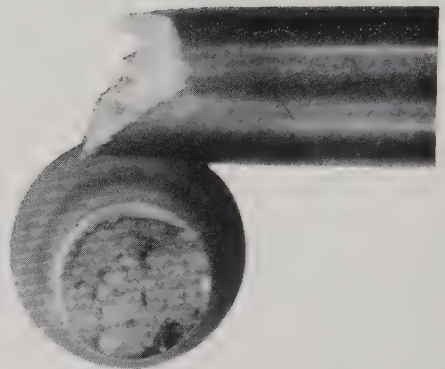


Fig. 20. — Cassure à oreilles. Flocons.

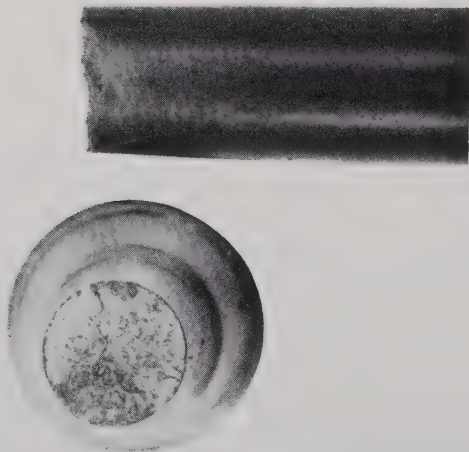


Fig. 21. — Cassure plane, fragile.



Fig. 22. — Cassure en fraise.

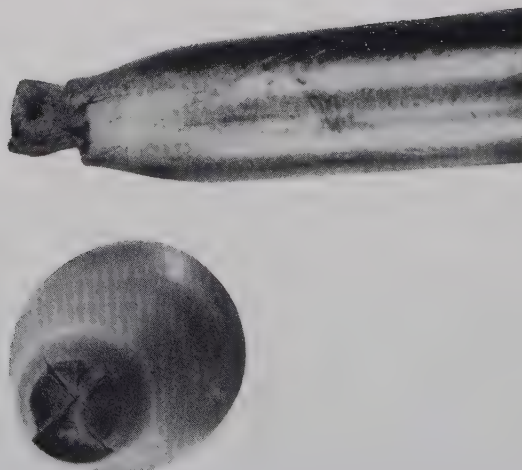


Fig. 23. — Cassure avec fractures longitudinales et arrachements.

a. — *Limites élastiques supérieures :*

A température ambiante, toutes les structures qui possèdent une limite élastique supérieure marquée par un décrochement de la courbe de traction ont une nette tendance à l'élévation de cette limite élastique, lorsqu'elles sont chargées en hydrogène. Cette tendance est aussi assez nette, à froid, dans certains cas tels que la perlite lamellaire grossière de l'acier au chrome-molybdène à -78°C et la perlite globulaire du même acier à -196°C . Nous trouverons confirmation de ces résultats dans l'étude que nous avons faite de la fragilité due à l'hydrogène d'éprouvettes sous tension.

b. — *Résistance conventionnelle à la rupture :*

Nos résultats ne permettent guère de se faire une idée de l'influence de l'hydrogène sur la résistance à la rupture sauf lorsque la fragilité est assez importante. C'est le cas, à température ordinaire, de la perlite grossière et de la bainite fine de l'acier au chrome-molybdène, et, à -78°C , des structures du même acier qui ne sont pas totalement fragiles. On constate alors que l'hydrogène tend à abaisser la résistance à la rupture, ce qui est conforme aux résultats obtenus sur les aciers à bas carbone [11].

c. — *Courbes rationnelles de traction :*

Pour les qualités plastiques de nos échantillons, nous avons obtenu des courbes comme celle représentée figure 18. La forme de ces courbes a été systématiquement retrouvée, plus ou moins nettement marquée, dans tous les cas. Le moins qu'on puisse dire, dans ces conditions, c'est qu'il est très difficile de donner une valeur constante à l'indice d'écrouissage n , puisqu'il est constamment variable. Conventionnellement, nous n'avons considéré, pour la recherche de la droite des moindres carrés, que la partie de la courbe tracée en coordonnées doublement logarithmiques présentant sa concavité tournée vers les faibles valeurs de la contrainte rationnelle. Ceci nous a donné les chiffres rapportés dans les *tableaux III* et *IV*. On remarque alors une diminution de l'indice d'écrouissage lorsque les éprouvettes sont chargées en hydrogène.

Ce résultat, équivalent à une augmentation du taux de consolidation, montre que l'hydrogène présent dans le réseau intervient en créant des obstacles aux mouvements des différents plans de glissement, et ceci au moins au début de la phase plastique. Si l'on admet que la représentation des courbes rationnelles de traction est de forme

$$\sigma = \sigma_0 + K \delta^n,$$

puisque σ_{00} est supérieure à σ_{0n} et que n_0 est inférieur à n_n , le fait que la résistance à la rupture soit plus faible à l'état chargé qu'à l'état non chargé ne s'explique que si l'on admet que la striction apparaît à l'état chargé pour des allongements plus faibles qu'à l'état non chargé. Ceci est bien en accord avec le fait que les strictions homogènes à l'état chargé sont plus faibles que ces mêmes quantités mesurées sur éprouvettes non chargées.

Nous avons donné dans le *tableau XI* les coordonnées moyennes des points d'inflexion relevés sur les courbes rationnelles de traction. Comme nous l'avons dit, la précision de cette détermination ne permet pas de distinguer entre éprouvettes chargées et non chargées en hydrogène. La présence de cette inflexion est à rapprocher de deux phénomènes déjà connus : existence d'un palier ou seulement d'un décrochement dans la courbe de traction et possibilité de deux phases distinctes d'écrouissage représentées par des coefficients d'écrouissage distincts [12]. Nos mesures ne sont pas suffisamment fines pour distinguer ces trois périodes et les coordonnées des points d'inflexion que nous avons données représentent uniquement une estimation de la région où se situe la période de « glissement facile » ou d'écoulement laminaire [13]. Bien qu'il nous soit impossible de vérifier l'influence de l'hydrogène sur ce phénomène sensible à la présence d'éléments dissouts [12], il est intéressant de constater que les structures les moins sensibles à la fragilité due à l'hydrogène sont celles pour lesquelles le point de transition a lieu pour les écrouissages les plus grands.



4° Examen des cassures des éprouvettes.

Les *photographies 19 à 23* montrent les principaux types de cassures observées. On reconnaît ainsi les cassures en coupelle, présentant une zone de décohésion et une zone de glissement, les cassures à oreilles, qui semblent être presque totalement en glissement, les cassures planes fragiles, totalement en décohésion, les cassures en fraise et les cassures avec fragmentation et fissurations longitudinales.

Dans de très nombreux cas, les cassures d'éprouvettes chargées en hydrogène et rompues à l'ambiante ou à -76°C présentent des taches circulaires très brillantes ayant l'aspect de « flocons ». La présence de ces taches, uniquement sur les éprouvettes chargées en hydrogène, peut être considérée comme une bonne confirmation de l'origine des flocons. D'autre part, nous vérifions que le type de cassure dépend de l'écroutissage pour lequel se produit la cassure. J.D. Hobson et J. Hewitt [6] ont rencontré des cassures analogues aux nôtres et ils les expliquent par l'effet de triaxialité des contraintes, due à la striction. Il suffit de passer en revue les types de cassures que nous avons enregistrées pour vérifier cette hypothèse, puisque la présence d'hydrogène modifie très souvent le type de la cassure.

Acier au chrome-molybdène :

La perlite globulaire rompt en coupelle ou en fraise peu marquée à l'ambiante à l'état non chargé. Dans les mêmes conditions, mais en présence d'hydrogène, la cassure peut être, de plus, voisine du type à oreilles, avec présence de flocons dès que la fragilité est notable. A -78°C , à l'état non chargé, la cassure se produit avec fragmentation et fissuration longitudinale, tandis qu'elle est plane, totalement en décohésion, avec flocons à l'état chargé. A -196°C , les cassures sont planes, sans trace de glissement.

Perlite lamellaire fine : A l'ambiante, cassures à oreilles avec flocons dès que la fragilité est suffisante. A -78°C et à -196°C , les cassures sont planes, du type fragile.

Perlite lamellaire grossière : A l'ambiante, comme précédemment, les cassures passent du type en coupelle au type à oreilles avec flocons lorsque l'on charge l'acier en hydrogène. A froid, les cassures sont toujours planes, du type fragile.

Bainite grossière : A toutes températures, les cassures sont planes, du type fragile.

Bainite fine : A l'ambiante et à l'état non chargé, les cassures sont en coupelle alors qu'elles sont fragiles après chargement en hydrogène. Ce type est de règle à froid.

Martensite : Les cassures se produisent exactement comme pour les bainites fines.

Sorbite : A l'ambiante et en l'absence d'hydrogène, les cassures sont en fraise tandis qu'après chargement elles sont à oreilles avec flocons. A $+100^{\circ}\text{C}$, toutes les cassures sont en coupelle. A -78°C et à -196°C , on retrouve les mêmes cassures que celles obtenues sur les perlites globulaires.

Acier au nickel-chrome-molybdène :

Perlite globulaire : A l'ambiante, les cassures sont en fraise avec quelques exemples, à l'état chargé, de fissuration longitudinale et arrachement. A -78°C , sans hydrogène, les cassures sont à fracture longitudinale et arrachement, tandis qu'en présence d'hydrogène elles sont planes du type fragile. A -196°C , dans tous les cas, il y a fracture longitudinale avec formation de fragments séparés.

Perlite lamellaire : A l'ambiante, toutes les cassures sont en coupelle avec faible glissement et, à l'état chargé, présence de quelques très petits flocons. A froid, les cassures sont planes et fragiles.

Bainite : A l'ambiante, cassures planes fragiles ou coupelles suivant qu'il y a ou non chargement en hydrogène.

Sorbite revenue à 350°C : Mêmes cassures que pour les bainites.

Sorbite revenue à 600°C : A l'ambiante, les cassures sont en fraise. A -78°C , elles sont à arrachement et fracture longitudinale à l'état non chargé, et planes, du type fragile, à l'état chargé. A -196°C , les cassures sont en fraise.

**

G. — QUANTITES D'HYDROGENE INTRODUITES, FROTTEMENT INTERNE ET RESISTIVITE

1. — Dosage de l'hydrogène introduit par électrolyse.

Les essais que nous présentons dans ce paragraphe ont été entrepris, d'une part, en vue de rechercher s'il existait une relation entre la fragilité et la capacité des différentes structures de nos aciers d'absorber de l'hydrogène, et, d'autre part, en vue de relier la perméabilité et le coefficient de diffusion, comme on le verra dans la Deuxième Partie.

Expérimentalement, nous avons opéré de plusieurs manières :

1° nous avons recueilli et mesuré l'hydrogène contenu dans les éprouvettes de traction destinées à vérifier le caractère transitoire de la fragilité due à l'hydrogène, et dessorbé sous mercure à température ordinaire pendant au moins 1000 h ;

2° nous avons dosé sous vide à 600°C l'hydrogène contenu dans des échantillons chargés par électrolyse [18] ;

3° enfin, nous avons repris les mêmes essais en faisant d'abord une dessorption d'une quinzaine de jours sous mercure, puis un dégazage sous vide à 600°C.

Les moyennes de tous ces essais sont consignées dans le *tableau XIV*.

TABLEAU XIV

Hydrogène recueilli après chargement en hydrogène
des aciers au chrome-molybdène et nickel-chrome-molybdène

Structures	Hydrogène recueilli cm ³ /100 g
BG	2,0
BPG	2,0
BPF	1,3
BBG	3,5
BBF	1,8
BS	2,3
BM	3,2
CG	1,9
CP	1,2
CB	2,7
CS2	2,3
CS1	2,0
CM	3,8

Nous avons trouvé que le dégazage sous vide, après dessorption sous mercure, ne fournissait qu'une faible quantité d'hydrogène. En fait, les principaux écarts enregistrés provenant certainement d'hétérogénéités de chargement, le mode de dosage n'est que secondaire.

Quoiqu'il en soit, on peut classer relativement les structures en 3 groupes compte tenu de notre méthode de chargement et de dégazage :

1° Structures à relativement faible capacité de chargement (capacité de l'ordre de 1,5 cm³/100 g) : ce sont les perlites lamellaires fines.

2° Structures à moyenne capacité de chargement (capacité de l'ordre de 2 cm³/100 g à 2,5 cm³/100 g) : on trouve ici les perlites globulaires et les sorbites des deux aciers, la perlite lamellaire grossière et la bainite fine de l'acier au chrome-molybdène.

3° Structures à relativement forte capacité de chargement (capacité supérieure à 3 cm³/100 g) : dans cette catégorie se rangent la bainite de l'acier au nickel-chrome-molybdène, la bainite grossière de l'acier au chrome-molybdène et les martensites de ces deux aciers.

Nous noterons que les quantités que nous avons introduites par chargement électrolytique de 48 heures sur des échantillons cylindriques de diamètre voisin de 8 mm, sont nettement plus faibles que bien des chiffres cités dans la littérature [11], [14], [15], pour les aciers extra doux, mais sont comparables aux chiffres cités pour les aciers alliés [6], [16], [17].

La quantité d'hydrogène introduite dépendant fortement des vides lacunaires, puisque la solubilité dans le réseau est faible [19], [20], [21], il est normal de trouver de fortes capacités d'absorption dans les structures obtenues à basses températures, en particulier dans les martensites. Il est remarquable que le revenu à basse température des martensites provoque immédiatement une chute de l'aptitude à retenir de l'hydrogène, laquelle reste ensuite constante, même aux plus hautes températures de revenu dans le domaine alpha.

*
**

2. — Frottement interne et résistivité.

A la recherche d'un paramètre qui décrive les différentes structures et leur sensibilité à l'hydrogène, nous avons étudié le frottement interne et la résistivité des aciers B et C.

Le frottement intérieur δ a été étudié à l'élasticimètre Cabarat, et la résistivité ρ au pont double de Thomson. Dans les deux cas, les essais ont été effectués à température ordinaire et à l'état non chargé en hydrogène. Les résultats sont consignés dans le *tableau XV*.

TABLEAU XV

	$\delta \cdot 10^4$	$\rho \cdot 10^7$ Q. cm ² /cm	F %
<i>Acier B</i>			
Perlite globulaire	0,64	235	23,4
Perlite lamellaire fine	1,61	252	38,4
Perlite lamellaire grossière ..	1,72	243	41,9
Bainite grossière	2,07	284	92,7
Bainite fine	1,04	269	56,0
Martensite	3,74	296	100
Sorbite	0,53	258	94,4
<i>Acier C</i>			
Perlite globulaire	0,28	232	12,1
Perlite lamellaire	0,65	242	16,0
Bainite	1,18	285	100
Martensite	4,1	323	100
Sorbite 350°C	1,45	291	100
Sorbite 600°C	0,39	247	17,8

Il n'est pas dans notre intention d'appliquer à nos résultats les conclusions d'études faites sur des métaux purs en vue de relier le frottement interne [32] et la résistivité [13] au nombre des imperfections cristallines. Toutefois, on constate que le frottement interne et la résistivité croissent lorsque l'on passe des perlites lamellaires aux bainites et à la martensite. A l'intérieur d'un domaine donné de structures, ces deux propriétés physiques varient généralement comme la grosseur des constituants métallographiques. Par revenu à des températures de plus en plus élevées, à partir de la martensite, le frottement interne et la résistivité décroissent rapidement.

On peut alors constater pour les deux aciers que nous avons étudiés que, d'un type de structure au type voisin au sens traitement thermique du terme, le frottement interne, la résistivité électrique et la susceptibilité à l'hydrogène varient dans le même sens.

CHAPITRE II

INFLUENCE D'UN ÉCROUISSAGE SUR LA FRAGILITÉ DUE À L'HYDROGÈNE (22)

A. — MODE OPERATOIRE ET NOTATIONS

Les essais décrits au chapitre précédent nous ont montré qu'il existait pour chaque structure deux écouissements limites différents au-delà desquels un excédent de déformation amenait la rupture. L'un de ces écouissements se rapportait au métal non chargé en hydrogène, l'autre au métal chargé en hydrogène. Il nous est apparu alors intéressant de chercher quel était le comportement de ces structures à l'état écoui, puis chargé en hydrogène, de part et d'autre de l'écrouissage limite constitué par les caractéristiques de rupture à l'état chargé en hydrogène.

Les opérations de chargement en hydrogène et de traction se sont déroulées comme il a été dit au chapitre I.

Pour réaliser les écouissements préliminaires, avant chargement en hydrogène, nous avons le choix entre plusieurs méthodes. L'écrouissage par traction fut adopté, car il reproduisait évidemment les mêmes hétérogénéités de tension que celles qui précédaient la rupture dans nos essais déjà décrits. En particulier, la triaxialité des contraintes dans la zone de la striction était respectée.

Si S_0 est la section initiale d'une éprouvette et S_p la section minima de la même éprouvette, l'écrouissage préliminaire est défini par :

$$\Sigma_p \% = 100 \frac{S_0 - S_p}{S_0} \quad \text{ou par} \quad \delta_p = \text{Log} \frac{S_0}{S_p}.$$

Lorsque l'on effectue ensuite la traction finale conduisant à une section de rupture égale à S_r , on peut définir soit un écouissage complémentaire :

$$\Sigma_{rp} \% = 100 \frac{S_p - S_r}{S_p} \quad \text{ou} \quad \delta_{rp} = \text{Log} \frac{S_p}{S_r}$$

soit un écouissage total rapporté aux conditions initiales :

$$\Sigma_{tp} \% = 100 \frac{S_0 - S_r}{S_0} \quad \text{ou} \quad \delta_p = \text{Log} \frac{S_0}{S_r}.$$

Dans ce qui suit, les indices c et n représentent encore les états chargés et non chargés en hydrogène.

Nous avons vérifié qu'un vieillissement de 48 h, après un écouissage Σ_p % des éprouvettes non chargées, conduisait à la même striction totale que celle obtenue sur éprouvette tractionnée jusqu'à la rupture en une seule fois, c'est-à-dire que l'on a :

$$\Sigma_{ntp} \equiv \Sigma_n \quad \text{ou} \quad \delta_{ntp} = \delta_p.$$

Remarquons enfin, qu'entre les différents écouissements, on a les relations :

$$\Sigma_{tp} = 1 - \left(1 - \frac{\Sigma_p}{100}\right) \left(1 - \frac{\Sigma_{rp}}{100}\right)$$

et

$$\delta_{tp} = \delta_p + \delta_{rp}$$

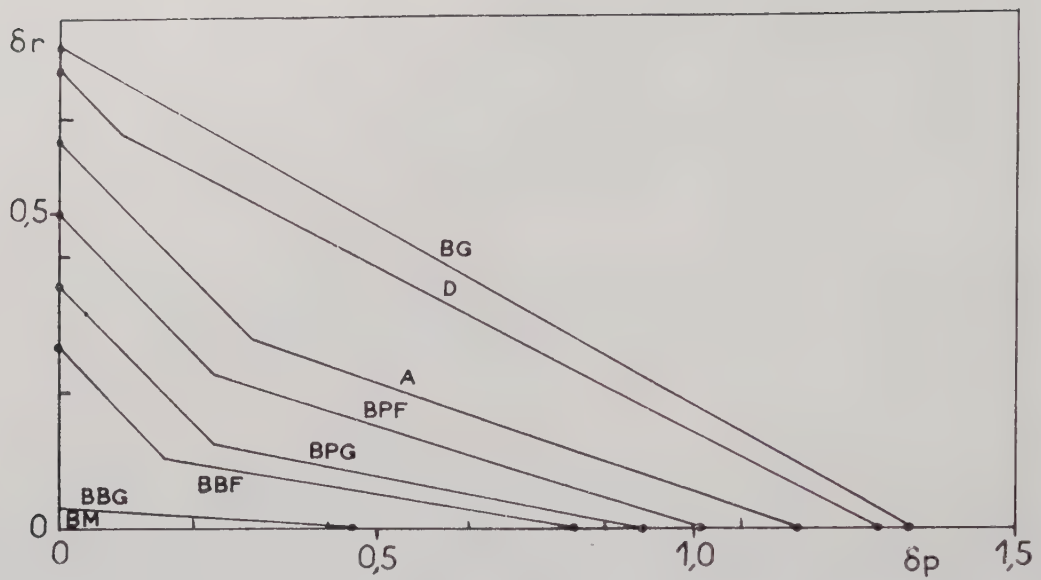


Fig. 24. — Influence de l'écouissage préalable sur l'écouissage complémentaire.

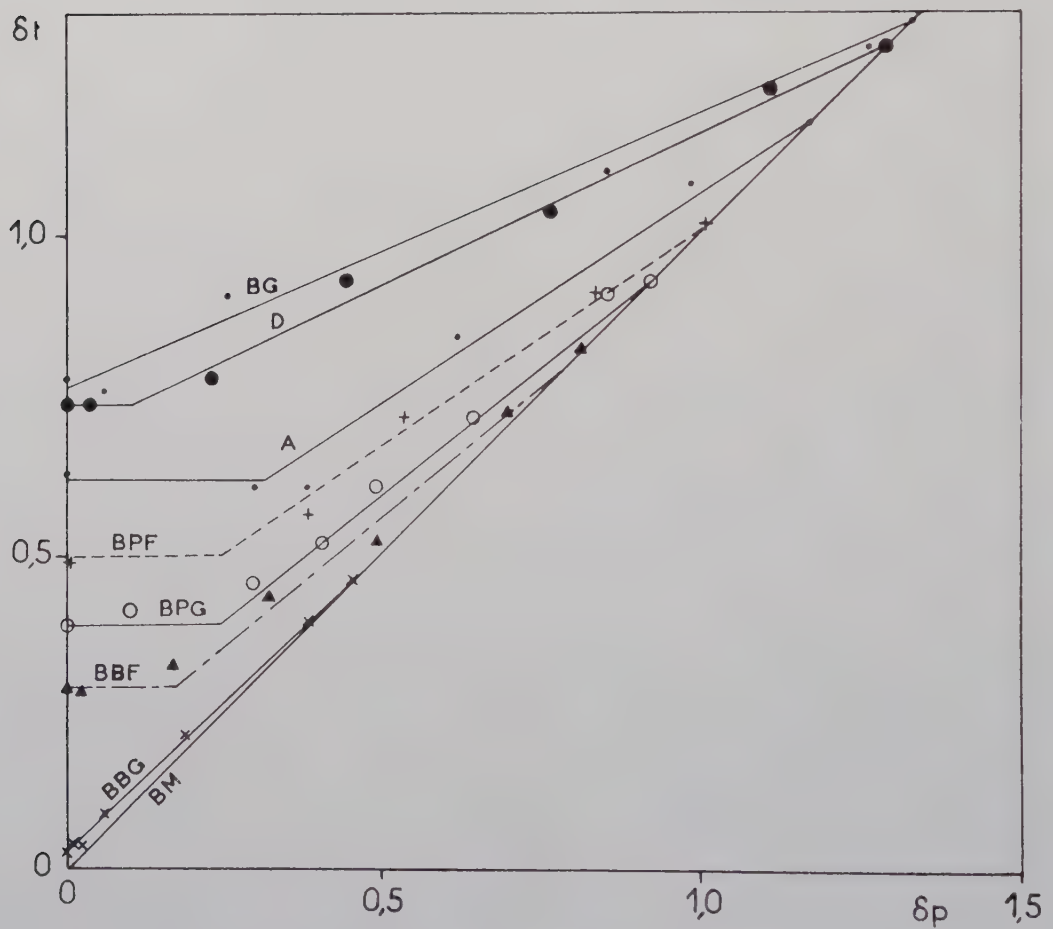


Fig. 25. — Influence de l'écouissage préalable sur l'écouissage à la rupture.

On peut définir deux indices de fragilité, suivant que l'on rapporte les écrouissages à la rupture à l'état non écroui ou à l'état écroui préliminaire. Les expressions de ces deux indices sont :

$$F_{tp} \% = 100 \cdot \frac{\Sigma_{nt} - \Sigma_{ctp}}{\Sigma_n}$$

ou

$$\Phi_{tp} \% = 100 \cdot \frac{\delta_{nt} - \delta_{ctp}}{\delta_n}$$

et

$$F_{rp} \% = 100 \cdot \frac{\Sigma_{nrp} - \Sigma_{crp}}{\Sigma_{nrp}}$$

ou

$$\Phi_{rp} \% = 100 \cdot \frac{\delta_{nrp} - \delta_{crp}}{\delta_{nrp}}$$

..

B. — RESULTATS ET INTERPRETATION

Les figures 24 et 25 donnent les résultats obtenus sur six des structures de l'acier au chrome-molybdène (nous n'avons pas fait d'essais sur la sorbite de cet acier). La figure 24 représente l'influence de l'écrouissage préalable δ_p sur l'écrouissage complémentaire δ_r . La figure 25 représente l'influence de l'écrouissage préalable δ_p sur l'écrouissage total δ_t .

On a joint sur ces figures les courbes obtenues sur deux structures appelées A et D d'un acier au chrome-molybdène-aluminium de composition

$$\begin{array}{lll} C = 0,11 \% & Mn = 0,50 \% & Si = 0,35 \% \\ S = 0,005 \% & P = 0,020 \% & Cr = 2,26 \% \\ Mo = 0,32 \% & Al = 0,52 \% & \end{array}$$

La structure A correspond à l'état recuit et la structure D à l'état trempé et revenu à haute température.

Avant de discuter des résultats, étudions quelques courbes sur les figures précédentes. Deux points intéressants sont la valeur de l'écrouissage de rupture des éprouvettes chargées en hydrogène non écrouies préalablement Σ_{cto} ou δ_{cto} et la valeur de l'écrouissage de rupture des éprouvettes non chargées en hydrogène Σ_{nt} ou δ_{nt} .

Considérons les écrouissages $\Sigma_p \leq \Sigma_{cto}$. Si Σ_{ctp} est constamment égal à Σ_{cto} , cela veut dire que la chronologie des opérations d'écrouissage et de chargement importe peu sur le résultat final, c'est-à-dire, d'après la théorie des dislocations, que la quantité d'hydrogène ségrégée dans les défauts du réseau écroui pendant le chargement, ajoutée à la quantité d'hydrogène qui ségrégera pendant l'écrouissage complémentaire par entraînement par les dislocations, produisent les mêmes contraintes triaxiales que l'hydrogène ségrégré pendant une traction normale sur éprouvette chargée, initialement non écrouie.

Si, lorsque l'écrouissage initial dépasse Σ_{cto} , l'écrouissage complémentaire reste nul de façon que

$$\Sigma_{ctp} = \Sigma_p$$

c'est que, pendant le chargement en hydrogène, il ségrège assez d'hydrogène dans les lacunes du réseau pour développer des contraintes triaxiales qui, additionnées à des contraintes extérieures inférieures ou au plus égales au taux de travail final de l'écrouissage préliminaire, sont suffisantes pour amener la rupture.

En fait, on observe une divergence d'autant plus grande entre le schéma précédent et la réalité que la structure étudiée est moins susceptible à l'hydrogène. La divergence est nulle pour la martensite de l'acier au chrome-molybdène, les points expérimentaux se situant dans les figures 24 et 25 respectivement sur l'axe des abscisses et sur la première bissectrice. De plus, pour cette structure, on a observé, après des écrouissages préalables élevés et pendant le chargement en hydrogène, une fissuration spontanée occupant la presque totalité de la section de l'éprouvette. Nous noterons en passant que ces fissuration ne se développaient pas dans la section

minima de la striction, mais sensiblement au point d'inflexion du profil de l'éprouvette, suivant deux systèmes rectangulaires respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette. Ceci rend visible le système de contraintes d'extension régnant dans les éprouvettes au moment de la striction, et doit être rapproché des cassures avec arrachement se produisant à froid et signalées dans le chapitre précédent.

Lorsque l'on se déplace vers les structures de moins en moins susceptibles à l'hydrogène, l'écart entre le schéma que nous avons donné et la réalité, reste d'abord sensiblement constant (en effet, la longueur des paliers — fig. 25 — est à peu près proportionnelle à δ_p , c'est-à-dire à la fragilité). Puis, pour l'acier D et pour la perlite globulaire de l'acier au chrome-molybdène, le palier disparaît presque complètement.

Sur le palier on a $\Phi_{tp} = C^b$ et Φ_{rp} croissante

Au delà on a Φ_{tp} décroissante jusqu'à 0 et $\Phi_{rp} = C^{te}$ mais supérieure à Φ_{to} .

Techniquement, c'est la fragilité rapportée à l'état écroui qui est importante, et on a montré que cette fragilité croissait en fonction de l'écrouissage, ce qui est conforme aux résultats antérieurs [23], [24].

Au point de vue mécanisme du phénomène de fragilité, nos essais peuvent s'interpréter à la lumière de la théorie des dislocations qui prédit la formation d'empilements de ces défauts par écrouissage, et confirment alors globalement les hypothèses émises sur le mécanisme de la fragilité due à l'hydrogène. Mais la divergence entre la réalité et ce que la théorie permettait de prévoir oblige à penser que le mécanisme de l'écrouissage est sensiblement différent suivant qu'il s'agit ou non d'un métal chargé en hydrogène. Ceci résulte de la constatation que l'ordre chronologique des phénomènes de chargement et d'écrouissage n'est pas indifférent.

CHAPITRE III

RUPTURES DIFFÉRÉES EN PRÉSENCE D'HYDROGÈNE CATHODIQUE (67)

A. — GENERALITES

Nous avons vu l'aspect classique de la fragilisation par l'hydrogène, mis en évidence par des essais de traction normaux. Il en existe un autre dans lequel l'hydrogène se manifeste par des ruptures apparaissant sous faible charge au bout de temps plus ou moins longs.

Les premières recherches dans ce domaine [25] faisaient état de ruptures obtenues sur des fils chargés en hydrogène et soumis à des tensions aussi faibles que le vingtième de la résistance nominale à la rupture. Malheureusement, dans ces essais, le chargement en hydrogène était obtenu avec emploi de poisons (mercure, arsenic) susceptibles de provoquer des attaques superficielles et des corrosions sous tension.

D'autres essais plus récents sont rares. W.A. Bell et A.H. Sully [26] ont étudié les ruptures différées sur un acier à 0,9 % de carbone à l'état trempé. Troiano [27] a étudié un acier faiblement allié au nickel-chrome-molybdène, trempé et revenu à différentes températures. Le chargement en hydrogène avait eu lieu par électrolyse cathodique d'une solution à 4 % d'acide sulfurique pendant des temps de l'ordre de 5 minutes. Il est évident que, dans ces conditions, le phénomène est compliqué par l'évolution ultérieure de l'hydrogène localisé à la surface.

Pour notre part, nous avons cherché à travailler dans des conditions telles que le chargement en hydrogène ne modifie pas la qualité de la surface de l'échantillon et que la teneur en hydrogène ne diminue pas au cours du temps. Ceci nous a conduit à adopter le chargement électrolytique simultané avec la mise sous contrainte mécanique et à travailler sur des fils à faible section. ✍

Nous avons ainsi étudié une gamme d'aciers au carbone comprenant deux aciers extra doux, un acier à 0,4 % de C à l'état recuit et un acier à 1 % de C, à l'état recuit, à l'état trempé-revenu et à l'état globulisé.

*
**

B. — METHODES EXPERIMENTALES

Pour mettre sous contrainte les échantillons destinés aux études sur les ruptures différées, deux méthodes sont employées : la flexion et l'extension simple. Bien que les dispositifs expérimentaux les plus faciles à mettre en œuvre soient ceux correspondant au premier mode de mise sous contrainte, nous lui avons préféré la traction en vue d'obtenir dans la section de l'échantillon des contraintes uniformes, car il est bien connu [49], [50], [51] que le diagramme des contraintes dans la section d'une éprouvette en flexion n'est pas le simple diagramme triangulaire théorique, d'où il résulte d'importantes incertitudes sur la répartition réelle des contraintes dans de tels essais.

Pour des raisons de facilité expérimentale, nous avons choisi de travailler sur des fils. Les échantillons étaient redressés, polis à la toile émeri fine, traités thermiquement en atmosphère confinée, à peu près désoxygénée. Après traitement thermique, la principale précaution consistait à ne faire subir au fil aucune déformation. Avant essai, les fils étaient repolis finement puis dégraissés au tétrachlorure de carbone.

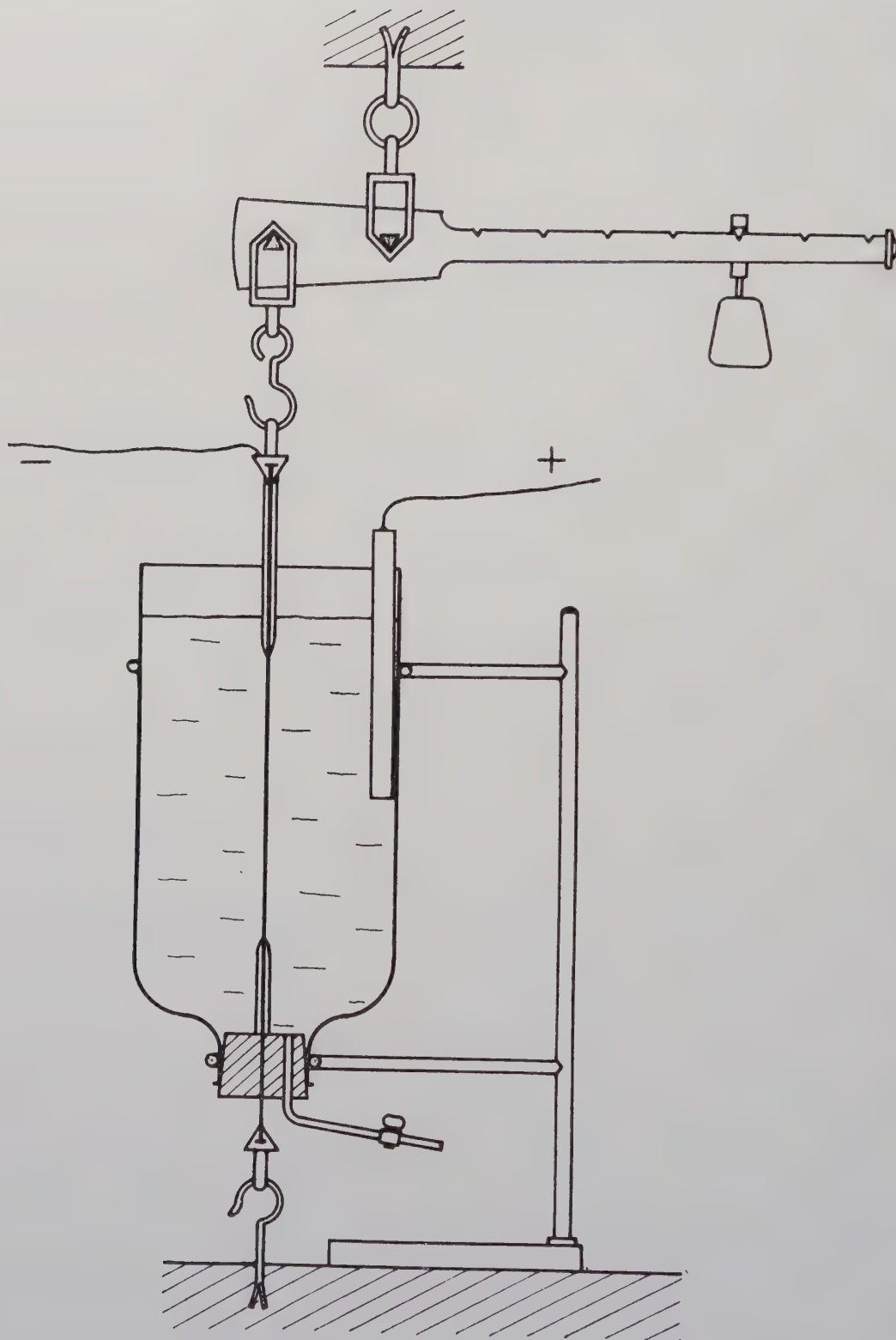


Fig. 26. — Schéma de traction sous charge constante combinée avec un chargement électrolytique en H_2 .

Pour effectuer simultanément la mise sous contrainte et le chargement en hydrogène, nous avons construit deux appareils dont le schéma est donné *figure 26*. La mise sous contrainte était réalisée par une balance à levier, suspendue à une potence, tandis que le chargement en hydrogène s'effectuait par électrolyse cathodique d'une solution normale d'acide chlorhydrique, contenue dans le flacon sans fond, renversé, d'une capacité d'environ 2 litres, visible sur la *figure 26*. Les extrémités des fils étaient prises dans des montages s'adaptant au crochet de la balance et au crochet inférieur scellé à la table. Le fil échantillon était protégé à la sortie du bouchon de caoutchouc et au passage acide-air par des protections en chlorure de polyvinyle collées au métal.

Les balances pouvaient développer des forces de 120 kg. L'électrolyse avait lieu avec une intensité de 0,5 A, soit environ 6 A/dm². Toutes les 48 heures, l'acide des flacons était vidangé rapidement, les fils restant sous tension, et remplacé par de l'acier neuf.

∴

C. — RESULTATS

Le *tableau XVI* donne les analyses des aciers étudiés.

TABLEAU XVI

Compositions chimiques des aciers étudiés sous contrainte en présence d'hydrogène

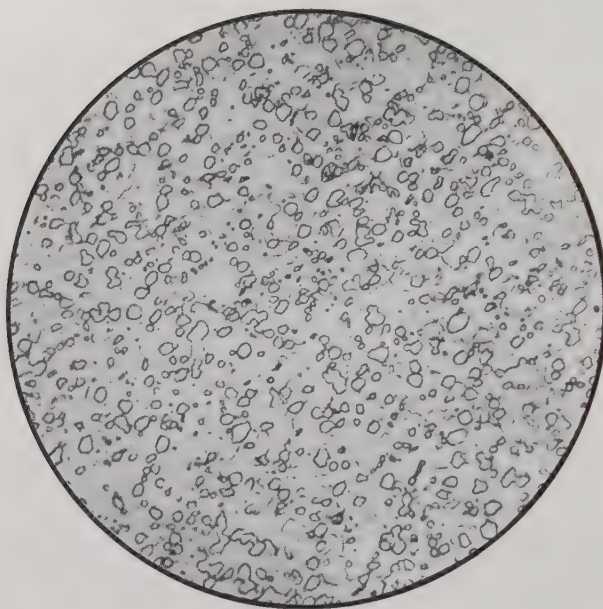
Nuance	C %	Si %	S %	P %	Mn %
E	0,08	0,02	0,025	0,015	0,40
F	0,095	0,015	0,037	0,028	0,38
G	0,42	0,25	0,022	0,020	0,52
H	0,96	0,16	0,013	0,026	0,47

Les propriétés mécaniques sont résumées dans le *tableau XVII*.

TABLEAU XVII

Etats structuraux et propriétés mécaniques

Nuance	Etat structural	Limite de proportionnalité kg/mm ²	Limite élastique kg/mm ²	Résistance à la rupture kg/mm ²
E	Perlite lamellaire	22	24,0	37,5
F	Perlite lamellaire	31	35,3	44,3
G	Perlite lamellaire	39	41,6	60,0
H1	Perlite lamellaire	37	40,0	77,5
H2	Sorbite	160	—	177,8
H3	Perlite globulaire	—	51,0	61,0



× 600

Fig. 27. — Acier à 1 % de carbone.
Structure globulisée.
Attaque : NO_3H alcoolique 1 %

La micrographie *figure 27* donne l'aspect de la structure globulisée H 3 de l'acier à 1 % de carbone.

Sur l'acier E à bas carbone, nous avons étudié l'influence de l'ordre chronologique de la mise en électrolyse et de la mise sous charge statique, les deux opérations étant séparées par un intervalle de 24 h. Les temps étant comptés à partir du moment où débute la seconde opération, on constate deux effets :

- 1. les fils chargés en hydrogène 24 h avant d'être mis sous tension ne se rompent en moins d'une vingtaine d'heures que s'ils sont soumis à une contrainte supérieures à 21 kg/mm² environ ;
- 2. si la rupture n'a pas eu lieu dans les premières heures, il y a peu de chance pour qu'elle se produise avant plusieurs centaines d'heures, temps nécessaire pour que le phénomène de corrosion ait le temps de se manifester ;
- 3. si la mise sous contrainte a lieu en premier, on n'observe pas de rupture différée, même lorsque la contrainte atteint 28,5 kg/mm².

Le détail de ces résultats est donné *figure 28*.

Pour les aciers F, G et H nous nous sommes borné à étudier les temps de rupture dans le cas où l'électrolyse précède la mise sous contrainte de 15 h. Les résultats expérimentaux sont donnés par les *figures 29 à 33*.

Pour l'acier F, la limite des ruptures rapides est située vers 30 kg/mm², soit 5 kg/mm² au-dessous de la limite élastique.

Pour l'acier G, elle est très voisine de 30 kg/mm² soit environ 2,5 kg/mm² en-dessous de la limite élastique.

Le cas de l'acier H à l'état globulisé ou à l'état trempé et revenu est remarquable pour des raisons contraires ; pour le premier, la limite des ruptures rapides est de 55,5 kg/mm², c'est-à-dire supérieure à la limite élastique du même acier non chargé en hydrogène. Au contraire, pour le second, elle semble se situer au-dessous de 40 % de la limite de proportionnalité.

Nous avons déterminé la limite élastique de l'acier H globulisé chargé en hydrogène et nous avons trouvé qu'elle était de 55,7 kg/mm², valeur identique à celle trouvée comme limite des ruptures rapides. Ce relève-

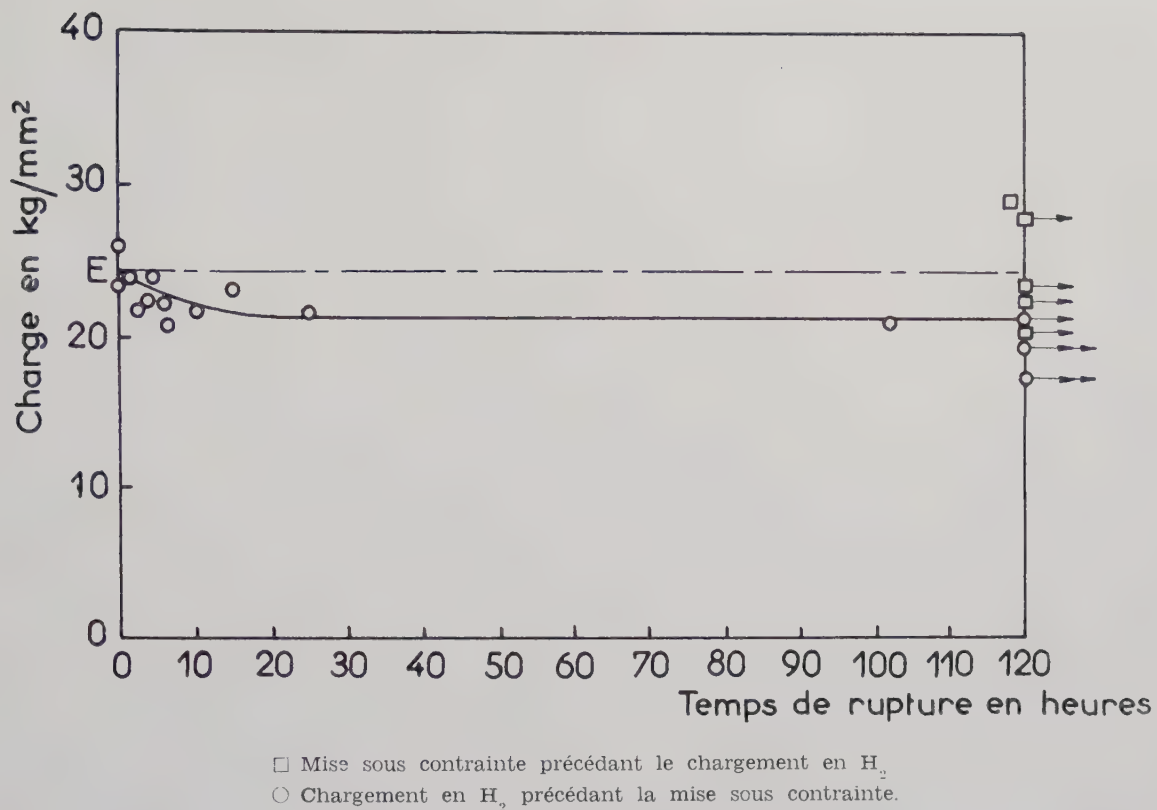


Fig. 28. — Acier E. - Temps de rupture sous contrainte constante et chargement en hydrogène.

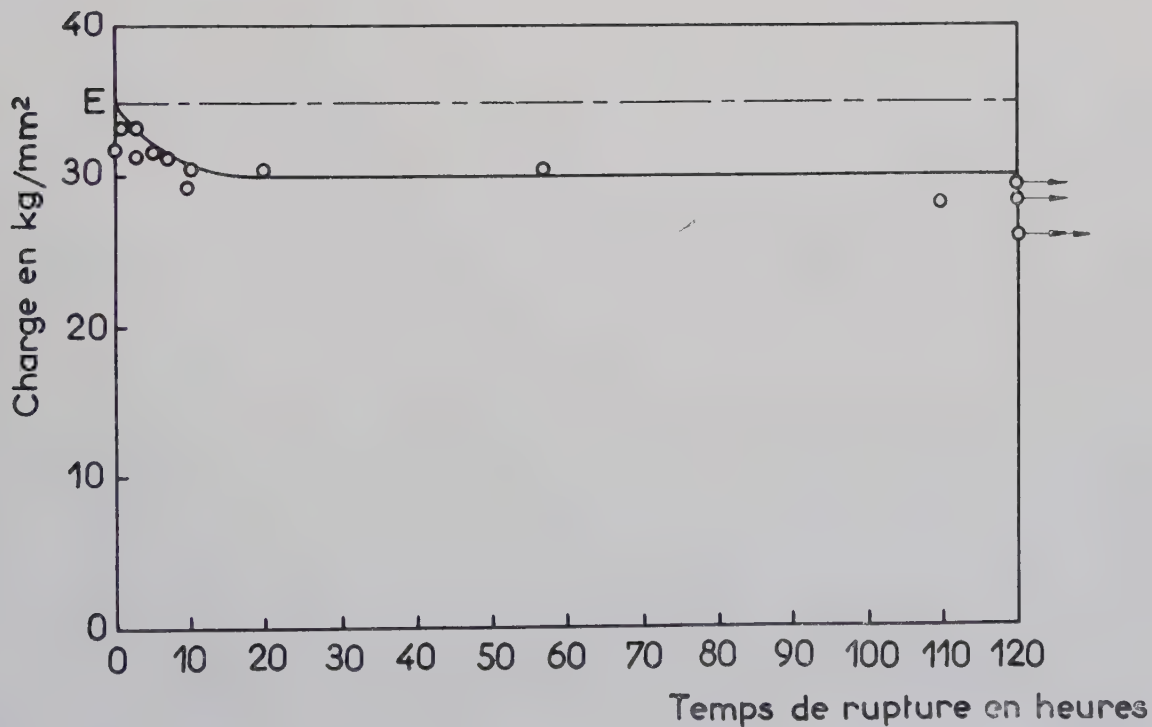


Fig. 29. — Acier F. - Temps de rupture sous contrainte constante et chargement en hydrogène.

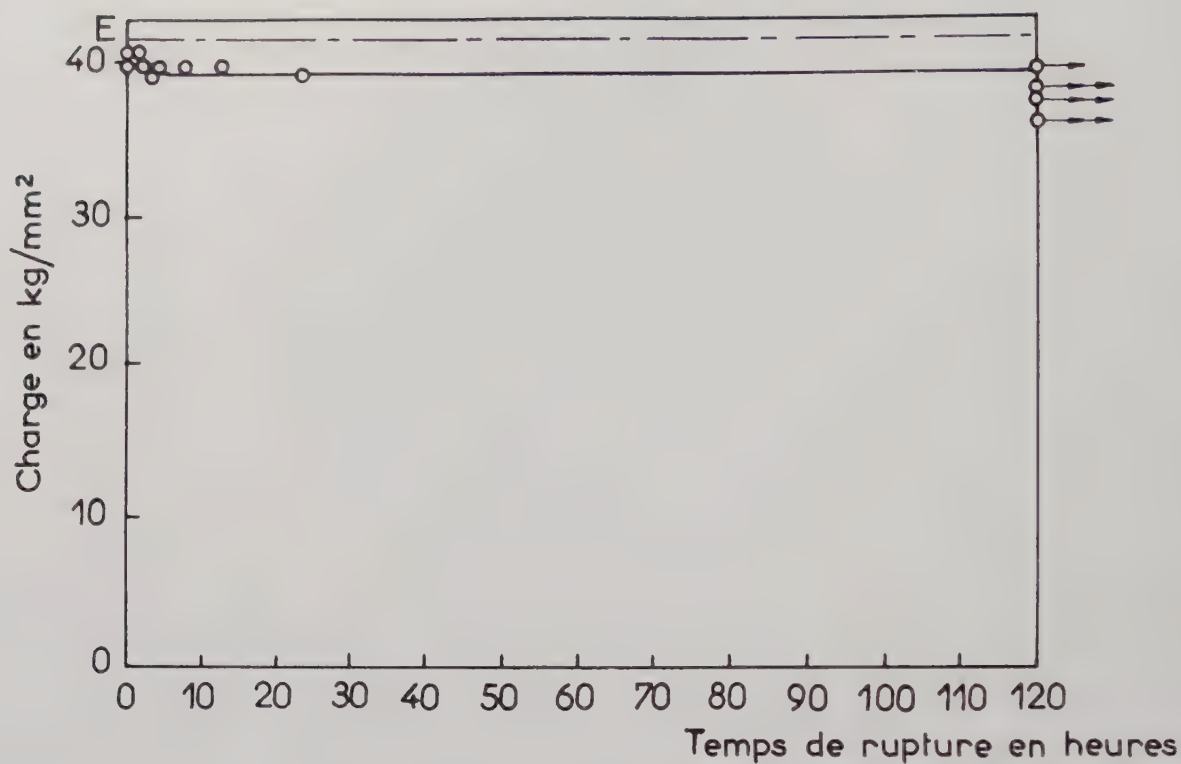


Fig. 30. — Acier G. - Temps de rupture sous contrainte constante et chargement en hydrogène.

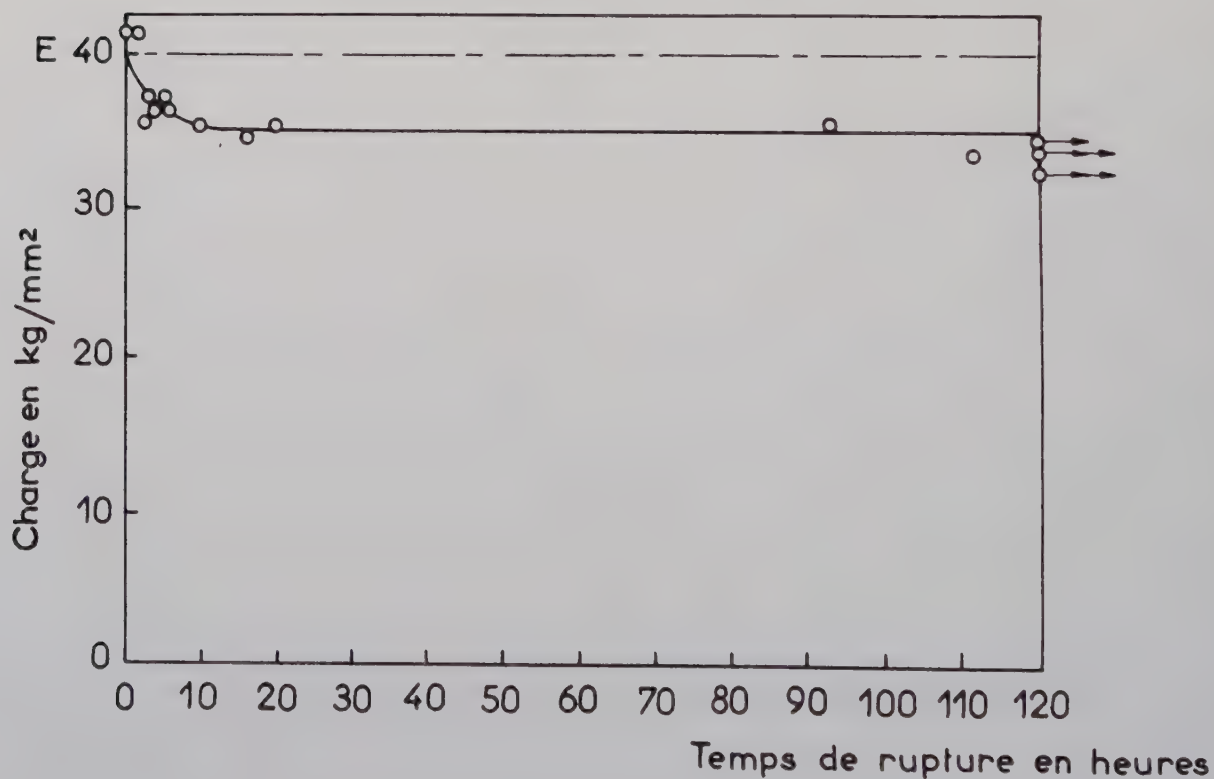


Fig. 31. — Acier H1 - Temps de rupture sous contrainte constante et chargement en hydrogène.

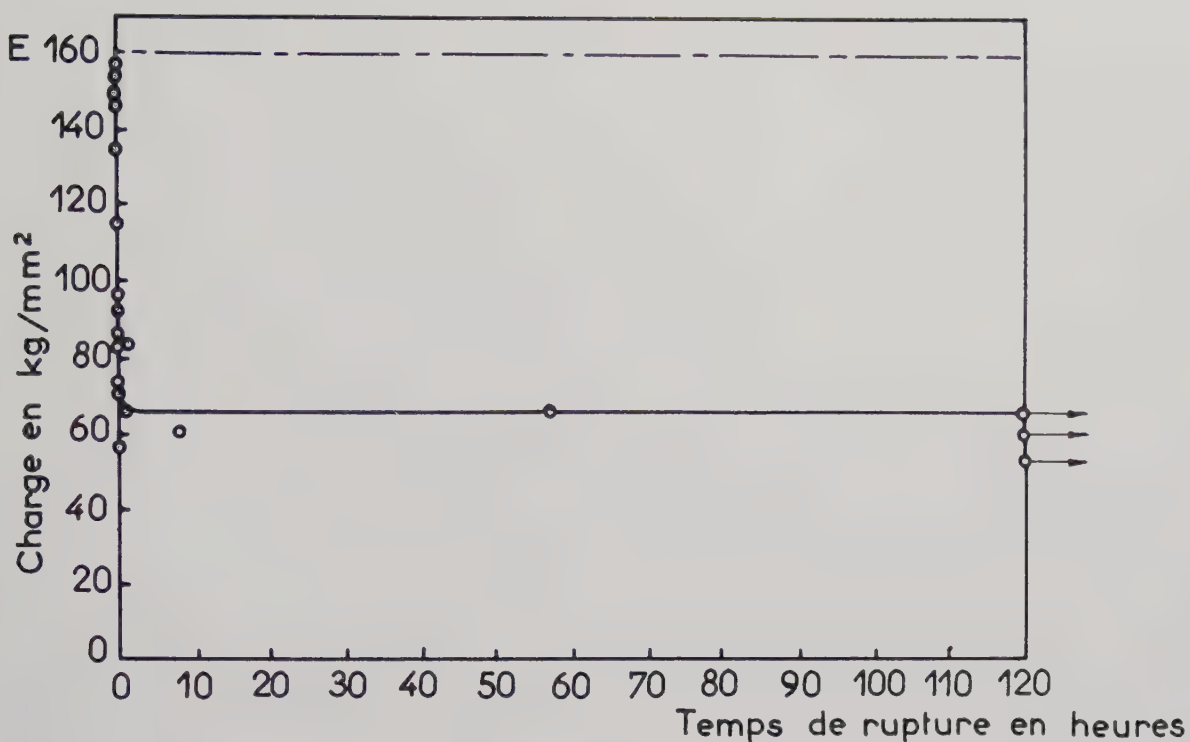


Fig. 32. — Acier H2 - Temps de rupture sous contrainte constante et chargement en hydrogène.

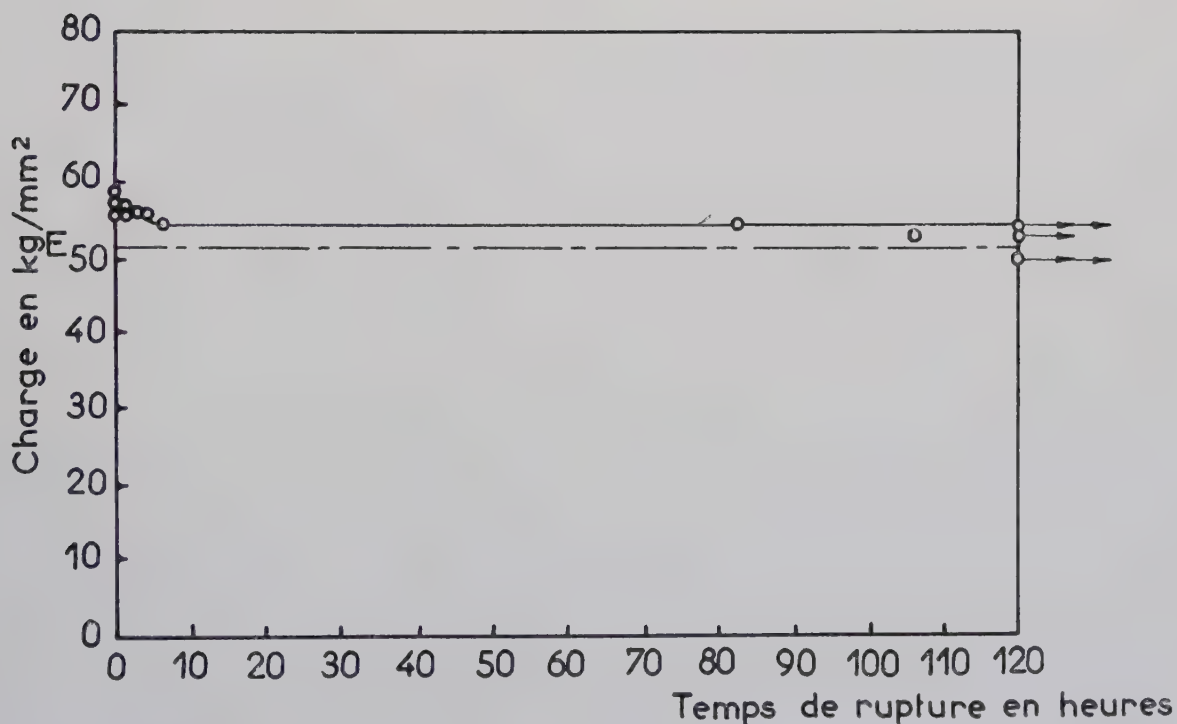


Fig. 33. — Acier H3 - Temps de rupture sous contrainte constante et chargement en hydrogène.

ment de la limite élastique supérieure s'explique par l'interaction des protons et des dislocation, suivant un schéma analogue au nuage de Cottrell [27], [28].

Le nombre d'éprouvettes essayées dans chaque cas et le peu de dispersion des résultats assurent un bon degré d'exactitude de ces résultats. D'autre part, nous avons très souvent contrôlé visuellement l'aspect des cassures par des coupes micrographiques qui ont toujours montré le cheminement très volontiers intragranulaire de la cassure [30], même à la surface des éprouvettes. Enfin, l'état de surface montre qu'on ne peut pas incriminer des phénomènes de corrosion superficielle à l'origine de la rupture, lorsque celle-ci survient dans les premières heures de la mise sous contrainte.

Pour donner une signification aux limites de fragilité mises en évidence dans ce travail, nous avons comparé ces quantités aux propriétés mécaniques conventionnelles. La seule quantité que nous pouvions estimer, située en-dessous de la limite élastique supérieure, est la limite de proportionnalité.

On constate que les limites de proportionnalité sont égales ou faiblement supérieures aux valeurs des contraintes faisant apparaître le phénomène de rupture différée. La précision sur les limites de proportionnalité étant relativement faible, et les mesures étant certainement par excès, on peut dire que nos résultats représentent probablement une bonne mesure de la limite de proportionnalité entre effort et déformation. Ceci doit très certainement pouvoir s'appliquer aussi à l'acier H dans l'état globulisé ou dans l'état trempé et revenu. On est donc amené à conclure que ce qui distingue l'état globulisé des autres structures, c'est une meilleure obéissance à la loi de Hooke jusqu'à la limite élastique supérieure. Dans le langage de la théorie des dislocations et conformément à l'idée que l'on se fait de la fragilité due à l'hydrogène, cela revient à dire qu'avant la limite élastique, il y a peu ou pas de dislocations facilement mobiles. Toutefois, le fait que l'ordre dans lequel sont faits la mise sous contrainte et le chargement en hydrogène n'est pas indifférent, conduit à penser que le déplacement des dislocation, — ou leur naissance —, est influencé par la présence de protons à l'état sursaturé dans les aciers.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Passons en revue les principaux résultats cités précédemment :

— 1. L'hydrogène introduit dans les aciers abaisse plus ou moins fortement la capacité de déformation plastique obtenue dans un essai de traction, tant que la température n'est pas trop basse. L'influence de l'hydrogène est faible sur les propriétés élastiques, mais elle se manifeste par une légère augmentation de la limite élastique supérieure, lorsque celle-ci existe.

Par traitement isotherme d'aciers faiblement alliés on peut obtenir différents types de structures : les perlites lamellaires, les bainites et la martensite.

Par revenu de cette dernière, on obtient les sorbites et les perlites globulaires.

Nos résultats montrent que l'indice de fragilisation — qui rend compte de la susceptibilité à l'hydrogène — croît des perlites lamellaires à la martensite, puis décroît de celle-ci aux perlites globulaires. De plus, à l'intérieur d'un groupe de structures (perlites lamellaires ou bainites), la répartition et la dimension des carbures jouent un rôle : la fragilité croît avec la taille des constituants résultant de la décomposition de l'austénite.

* *

— 2. L'influence d'un écrouissage préalable au chargement en hydrogène se traduit par un accroissement de la fragilité, celle-ci étant mesurée par rapport à l'état écroui ou par un abaissement de l'indice de fragilité totale. Ceci veut dire que la fragilité est d'autant plus grande que la capacité de déformation restante, comptée à partir d'un certain état écroui, est plus faible et que l'introduction d'hydrogène, à un certain taux d'écrouissage préalable, cause moins de préjudice au métal que le même écrouissage préalable sur métal déjà chargé en hydrogène.

Là encore, il faut remarquer que ce sont les structures les moins sensibles à l'hydrogène qui supportent le plus facilement d'être chargées à l'état écroui.

Au moment de la rupture d'un échantillon non écroui mais chargé en hydrogène, l'hydrogène drainé et rassemblé par les dislocations créées dans les vides ainsi formés exerce une pression aérostatique qui, ajoutée à la résultante des forces extérieures, est suffisante pour amener la propagation de la rupture [1] [27].

Considérons alors un échantillon écroui jusqu'au taux de rupture de l'échantillon considéré précédemment. Pendant le chargement en hydrogène, les vides dus à l'écrouissage vont se remplir d'hydrogène. La quantité d'hydrogène que l'on peut introduire dans un acier écroui étant beaucoup plus élevée qu'à l'état non écroui, on doit donc s'attendre à avoir beaucoup plus d'hydrogène dans les vides que dans le cas précédent [18] [19], c'est-à-dire que la pression aérostatique ainsi développée doit être supérieure à ce qu'elle était lors de la rupture de l'échantillon précédent. Donc l'échantillon devrait se rompre avant que l'on ait atteint une charge égale à celle qui avait été nécessaire pour réaliser l'écrouissage, c'est-à-dire qu'il ne devrait y avoir aucune plasticité supplémentaire. C'est bien ce que nous constatons dans le cas des structures très sensibles à l'hydrogène. Mais pour les structures de moins en moins sensibles à l'hydrogène, nous nous éloignons progressivement de cet état.

Le schéma explicatif précédent doit donc être modifié. Nous pensons que cela est possible, en tenant compte non seulement du rassemblement des dislocations mais aussi de la création de nouvelles dislocations pendant l'écrouissage. De plus, l'interaction des protons et des dislocations doit aussi être considérée et pourrait

conduire à admettre qu'il existe une différence dans les processus d'écrouissage en présence ou en l'absence d'hydrogène, à moins que l'influence de l'hydrogène se fasse sentir dans certains plans cristallographiques privilégiés.

••

— 3. Le fait que l'ordre chronologique du chargement en hydrogène et de l'application d'une contrainte, même inférieure à la limite d'élasticité, ne soit pas indifférent quant aux résultats des essais de rupture différée, montre que, dans le langage de la théorie des dislocations, la mise sous tension conduit à un déplacement des dislocations.

Mais si cela était, ou bien la rupture se produirait presque immédiatement après l'application de la charge, ou bien, dans le cas d'une mise en tension préalable à l'introduction de l'hydrogène, la rupture ne serait retardée que de quelques heures par rapport au cas où la saturation a lieu la première. Comme ce n'est pas ce que l'on constate, on est conduit à penser que la mise en charge en l'absence d'hydrogène conduit à un état tel que la multiplication future de dislocations est empêchée, alors que la présence d'hydrogène aurait favorisé une production continue de dislocations jusqu'à la rupture finale. Cette conclusion est à rapprocher de celle à laquelle nous avons été conduit pour le chapitre II.

Quoiqu'il en soit, il est important de noter que les structures qui sont peu susceptibles à la fragilité due à l'hydrogène, sont aussi celles qui sont, relativement à leur résistance mécanique, les moins sujettes aux ruptures différées.

DEUXIÈME PARTIE

DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE
À TRAVERS LES ACIERS
À TEMPÉRATURE AMBIANTE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Il existe sur le phénomène de diffusion de l'hydrogène dans l'acier une abondante bibliographie dont la revue est faite dans les ouvrages de F.M. Barrer [14] et D.P. Smith [15].

Mathématiquement, le phénomène de diffusion s'exprime par les lois de Fick :

$$P = - D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où P est la perméabilité, D le coefficient de diffusion supposé indépendant de la concentration et C l'équivalent d'une concentration. Si C_1 et C_2 sont les concentrations superficielles côté entrée et côté sortie de l'hydrogène, on a en régime permanent :

$$P = D \frac{C_1 - C_2}{e}$$

Remarquons que D s'exprimant en cm^2/s , on doit exprimer P en cm^3/s pour 1 cm^2 de surface de l'échantillon et C en $\text{cm}^3 \text{ H}_2/\text{cm}^3 \text{ Fe}$ avec les équivalences suivantes pour le fer pur :

$$1 \frac{\text{cm}^3 \text{ H}_2}{\text{cm}^3 \text{ Fe}} = 12,7 \frac{\text{cm}^3 \text{ H}_2}{100 \text{ g Fe}} = 6,33 \cdot 10^{-4} \frac{\text{atome H}}{\text{atome Fe}}$$

Ce que l'on cherche à atteindre, c'est le coefficient D , parce qu'il ne dépend pas des conditions expérimentales mais seulement du métal lui-même et de la température. Les coefficients C_1 et C_2 étant très difficilement mesurables directement, on est donc conduit à déduire D de la mesure de P par des méthodes détournées.

On peut distinguer trois groupes de méthodes utilisant le métal étudié sous forme de diaphragme séparant le milieu fournissant l'hydrogène actif et le milieu de dessorption. Le premier groupe s'intéresse à la mesure directe des volumes d'hydrogène qui diffusent à travers l'échantillon ; le deuxième cherche à déduire de certaines propriétés physiques fonction de la présence d'hydrogène, au niveau de la surface de dessorption, les différents stades de la diffusion ; et le troisième tend à déterminer le coefficient D à partir de l'examen des courbes de dessorption d'un échantillon préalablement chargé.

Considérons le cas de la diffusion à travers une plaque. Tous les calculs qui suivent ne sont évidemment valables que lorsque la perméabilité est réglée par le phénomène de diffusion et non par le phénomène d'adsorption. Notons que cette dernière hypothèse est mise en doute par Barrer [14] et Fast [41], au moins dans certains cas. Par contre, Bardenheuer et Thanheiser [43] concluent à sa vérification expérimentale, de même que Darken et Smith [31].

conduire à admettre qu'il existe une différence dans les processus d'écrouissage en présence ou en l'absence d'hydrogène, à moins que l'influence de l'hydrogène se fasse sentir dans certains plans cristallographiques privilégiés.

*
**

— 3. Le fait que l'ordre chronologique du chargement en hydrogène et de l'application d'une contrainte, même inférieure à la limite d'élasticité, ne soit pas indifférent quant aux résultats des essais de rupture différée, montre que, dans le langage de la théorie des dislocations, la mise sous tension conduit à un déplacement des dislocations.

Mais si cela était, ou bien la rupture se produirait presque immédiatement après l'application de la charge, ou bien, dans le cas d'une mise en tension préalable à l'introduction de l'hydrogène, la rupture ne serait retardée que de quelques heures par rapport au cas où la saturation a lieu la première. Comme ce n'est pas ce que l'on constate, on est conduit à penser que la mise en charge en l'absence d'hydrogène conduit à un état tel que la multiplication future de dislocations est empêchée, alors que la présence d'hydrogène aurait favorisé une production continue de dislocations jusqu'à la rupture finale. Cette conclusion est à rapprocher de celle à laquelle nous avons été conduit pour le chapitre II.

Quoiqu'il en soit, il est important de noter que les structures qui sont peu susceptibles à la fragilité due à l'hydrogène, sont aussi celles qui sont, relativement à leur résistance mécanique, les moins sujettes aux ruptures différées.

DEUXIÈME PARTIE

DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE
À TRAVERS LES ACIERS
À TEMPÉRATURE AMBIANTE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Il existe sur le phénomène de diffusion de l'hydrogène dans l'acier une abondante bibliographie dont la revue est faite dans les ouvrages de F.M. Barrer [14] et D.P. Smith [15].

Mathématiquement, le phénomène de diffusion s'exprime par les lois de Fick :

$$P = - D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où P est la perméabilité, D le coefficient de diffusion supposé indépendant de la concentration et C l'équivalent d'une concentration. Si C_1 et C_2 sont les concentrations superficielles côté entrée et côté sortie de l'hydrogène, on a en régime permanent :

$$P = D \frac{C_1 - C_2}{e}.$$

Remarquons que D s'exprimant en cm^2/s , on doit exprimer P en cm^3/s pour 1 cm^2 de surface de l'échantillon et C en $\text{cm}^3 \text{ H}_2/\text{cm}^3 \text{ Fe}$ avec les équivalences suivantes pour le fer pur :

$$1 \frac{\text{cm}^3 \text{ H}_2}{\text{cm}^3 \text{ Fe}} = 12,7 \frac{\text{cm}^3 \text{ H}_2}{100 \text{ g Fe}} = 6,33 \cdot 10^{-4} \frac{\text{atome H}}{\text{atome Fe}}.$$

Ce que l'on cherche à atteindre, c'est le coefficient D , parce qu'il ne dépend pas des conditions expérimentales mais seulement du métal lui-même et de la température. Les coefficients C_1 et C_2 étant très difficilement mesurables directement, on est donc conduit à déduire D de la mesure de P par des méthodes détournées.

On peut distinguer trois groupes de méthodes utilisant le métal étudié sous forme de diaphragme séparant le milieu fournissant l'hydrogène actif et le milieu de dessorption. Le premier groupe s'intéresse à la mesure directe des volumes d'hydrogène qui diffusent à travers l'échantillon ; le deuxième cherche à déduire de certaines propriétés physiques fonction de la présence d'hydrogène, au niveau de la surface de dessorption, les différents stades de la diffusion ; et le troisième tend à déterminer le coefficient D à partir de l'examen des courbes de dessorption d'un échantillon préalablement chargé.

Considérons le cas de la diffusion à travers une plaque. Tous les calculs qui suivent ne sont évidemment valables que lorsque la perméabilité est réglée par le phénomène de diffusion et non par le phénomène d'adsorption. Notons que cette dernière hypothèse est mise en doute par Barrer [14] et Fast [41], au moins dans certains cas. Par contre, Bardenheuer et Thanheiser [43] concluent à sa vérification expérimentale, de même que Darken et Smith [31].

Supposons que le coefficient de diffusion D soit indépendant de la concentration en hydrogène (*). que la concentration C_1 sur la face d'entrée s'établisse en un temps très court au début de l'expérience et reste ensuite constante, et que la concentration C_2 sur la face de sortie soit faible sinon nulle (ce qui doit être le cas lorsque cette face est baignée par de l'eau ou du mercure, puisqu'on sait que ces milieux activent la desorption). Dans ces conditions, on connaît la forme des courbes de perméabilité P et des volumes diffusés V en fonction du temps t .

On sait, par exemple, que la courbe $V = f(t)$ présente une asymptote de pente égale à P_∞ qui coupe l'axe des temps en un point d'abscisse L tel que :

$$L = \frac{e^2}{6D}.$$

Si l'on peut mesurer L , on en déduit D :

$$D = \frac{e^2}{6L}.$$

Cette propriété indiquée par Barrer permet bien de calculer D lorsqu'on a tracé la courbe des volumes cumulés en fonction du temps. Notre expérience personnelle et l'examen attentif des courbes données dans la littérature nous ont montré qu'on pouvait toujours trouver des irrégularités sur ces courbes. Comme ces irrégularités sont situées avant que l'on puisse considérer qu'un régime permanent est sans aucun doute établi, nous avons pensé que la seule méthode possible pour vérifier la validité du traitement mathématique était le traçage

de la courbe $P = \frac{dV}{dt}$. Nous allons voir que cette courbe possède quelques points remarquables qui, dans certains cas, permettent de calculer D avec une précision supérieure à la méthode de Barrer (voir chapitre III).

Si l'on suppose que C_2 est constamment nulle, l'équation générale de la diffusion peut être mise sous la forme :

$$C = C_1 - C_1 \frac{x}{e} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{e} \exp \left(- \frac{D n^2 \pi^2}{e^2} t \right)$$

La perméabilité comptée sur la face de sortie est :

$$P = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=e}$$

$$P = \frac{DC_1}{e} + 2 \frac{DC_1}{e} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(- \frac{D n^2 \pi^2}{e^2} t \right)$$

Etudions ces fonctions en détail. Calculons $\frac{dP}{dt}$ et $\frac{d^2P}{dt^2}$.

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{2\pi^2 D^2 C_1}{e^3} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n^2 \exp \left(- \frac{D n^2 \pi^2}{e^2} t \right)$$

$$\frac{d^2P}{dt^2} = \frac{2\pi^4 D^3 C_1}{e^5} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n^4 \exp \left(- \frac{D n^2 \pi^2}{e^2} t \right)$$

$$y = x^4 \exp(-ax^2)$$

Etudions la fonction

en posant :

$$\frac{D \pi^2 t}{e^2} = a \quad \text{avec } x > 0.$$

La dérivée y' s'annule pour
c'est-à-dire pour

$$x_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \exp(-ax^2) \cdot (4a^2 x^6 - 18a x^4 + 12x^2)$$

(*) On trouvera des tentatives de traitement du cas où D ne peut être considéré comme indépendant de la concentration dans l'ouvrage de Barrer et, par exemple, dans l'article de Carl Wagner [42].

Les racines intéressantes de la dérivée seconde sont :

$$x_2 = \sqrt{\frac{9 + \sqrt{33}}{4a}} \quad \text{et} \quad x_3 = \sqrt{\frac{9 - \sqrt{33}}{4a}}$$

qui encadrent la racine x_1 de la dérivée première, et l'on a :

$$x_1 = \frac{1,414}{\sqrt{a}} \quad x_2 = \frac{1,920}{\sqrt{a}} \quad x_3 = \frac{0,902}{\sqrt{a}}$$

Calculons $y_1 = y(x_1)$, $y_2 = y(x_2)$ et $y_3 = y(x_3)$

$$y_1 = \frac{4}{a^2} \cdot \exp(-2) = \frac{0,5413}{a^2}$$

$$y_2 = \frac{114 + 18 \sqrt{33}}{16 a^2} \cdot \exp\left(\frac{-9 + \sqrt{33}}{a^2}\right) = \frac{0,3407}{a^2}$$

$$y_3 = \frac{114 - 18 \sqrt{33}}{16 a^2} \cdot \exp\left(\frac{-9 - \sqrt{33}}{a^2}\right) = \frac{0,2935}{a^2}$$

La courbe représentative de la fonction y tend rapidement vers zéro après le maximum. On en déduit que les valeurs $n = 1$ et $n = 2$ doivent être situées de part et d'autre du maximum. Pour trouver graphiquement la valeur $n = 1$, il suffit de tracer sur la même figure les courbes représentatives de y avec des unités d'abscisses doubles l'une de l'autre. L'intersection de ces deux courbes donne le point $x = 2$. Le point $x = 1$ s'en déduit facilement et l'on trouve :

$$n = 1 = \frac{0,96}{\sqrt{a}}$$

d'où $a = 0,922$.

Le point d'inflexion de la courbe $P = f(t)$ est donc situé au temps

$$t_1 = 0,922 \frac{e^2}{D\pi^2} = 0,093 \frac{e^2}{D}.$$

Remarquons que les termes d'ordre supérieur à $n = 2$ étant tout à fait négligeables pour les valeurs de a qui nous intéressent, on peut chercher directement la racine de l'équation :

$$\frac{d^2 P}{d t^2} = 0.$$

On a successivement :

$$\exp\left(-\frac{4 D \pi^2}{e^2} t\right) + 16 \exp\left(-\frac{4 D \pi^2}{e^2} t\right) = 0$$

$$-\frac{D \pi^2}{e^2} t = -\frac{4 D \pi^2}{e^2} t - \text{Log } 16$$

$\text{Log } 16 = 2,773$, d'où,

$$t_1 = 2,773 \frac{e^2}{3 D \pi^2} - 0,922 \frac{e^2}{D \pi^2} = 0,093 \frac{e^2}{D}.$$

Pour cette valeur de t , la perméabilité vaut :

$$P_i = \frac{D C_1}{e} + 2 \frac{D C_1}{e} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2}{e^2} t_1\right)$$

$$P_i = 0,256 \frac{D C_1}{e}$$

ou

$$P_i = 0,256 P_{\infty}.$$

Calculons de même la tangente d'inflexion.

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)_i = \frac{2 \pi^2 D^2 C_1}{e^3} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n^2 \exp \left(- \frac{D n^2 \pi^2}{e^2} t_i \right)$$

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)_i = 7,37 \frac{D^2 C_1}{e^3}$$

L'abscisse à l'origine de la tangente d'inflexion est :

$$t_i = 0,058 \frac{e^2}{D}$$

En ajoutant la valeur de P pour $t_i = L$ et $t_e = \frac{e^2}{16 D}$ (approximation couramment retenue pour l'apparition d'une quantité mesurable à 1/2 % près de l'abscisse $x = e$), nous pouvons tracer la courbe théorique des perméabilités en fonction du temps.

$$t = t_0 = \frac{e^2}{16 D} = 0,063 \frac{e^2}{D} \quad P_i = \frac{0,08 D C_1}{e} = 0,08 P_{\infty}$$

$$t = L = \frac{e^2}{6 D} = 0,167 \frac{e^2}{D} \quad P_L = \frac{0,617 D C_1}{e} = 0,617 P_{\infty}$$

La mesure de l'une quelconque des valeurs précédentes de t sur les courbes expérimentales permet donc, en principe, de déterminer D. La valeur correspondante de P permet alors de calculer C_1 , concentration sur la face d'entrée.

Nous devons signaler une autre expression mathématique de $P = f(t)$ très intéressante pour les faibles valeurs du temps. On l'obtient en considérant une diffusion dans un milieu d'épaisseur infinie. L'expression du gradient de concentration est alors donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_1}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left(- \frac{x^2}{4 D t} \right)$$

Pour se ramener au cas d'un milieu d'épaisseur e tel que pour $x = e$ on ait $C = 0$ quel que soit t, il faut superposer à la diffusion précédente un nombre infini de sources de même gradient et de même intensité, placées de manière à ce qu'elles soient images les unes des autres dans des miroirs placés à des abscisses 0 et e. Dans ces conditions, le gradient, pour le mur d'épaisseur e, a comme expression :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_1}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{(x + 2 n e)^2}{4 D t} \right]$$

D'où :

$$P = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} C_1 \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{(2 n + 1)^2 e^2}{4 D t} \right]$$

Compte tenu de l'équation de définition

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

la recherche de la valeur qui annule la dérivée seconde de P par rapport à t se ramène à l'étude de la dérivée quatrième de la fonction d'erreur

$$t \left| \frac{(2 n + 1) e}{\sqrt{2 D t}} \right|$$

que l'on trouve dans les tables. On a en effet facilement :

$$P = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -D C'$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^4 C}{\partial t \cdot \partial x^3} = D \frac{\partial^5 C}{\partial x^5}$$

$$\frac{\partial^4 C}{\partial t \cdot \partial x^3} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{D} \frac{\partial^2}{\partial t} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{D} \frac{\partial^2 C'}{\partial t^2} = D \frac{\partial^4 C'}{\partial x^4}$$

d'où :

$$\frac{\partial^2 C'}{\partial t^2} = D^2 \frac{\partial^4 C'}{\partial x^4}$$

$$C'(x) = K \sum_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{(2n\pi + x)^2}{4Dt} \right] = K \sum_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{y^2}{2} \right),$$

$$C^{(iv)}(x) = K \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^4}{dy^4} \exp \left(-\frac{y^2}{2} \right) \left(\frac{dy}{dx} \right)^4$$

d'où :

$$C^{(iv)}(x) = \frac{K}{\sqrt{2Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} f^{(iv)} \left(\frac{2n+1}{\sqrt{2Dt}} \pi \right)$$

Pour terminer, nous calculerons les volumes V dessorbés pour les différents temps caractéristiques que nous avons déterminés :

$$V = \int_0^t P dt$$

$$V = \frac{DC_i}{e} t + \frac{2\pi C_i}{\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{Dn^2 \pi^2}{e^2} t \right) \right]$$

Les valeurs de V sont alors :

$t = L$	$V_L = 0,044 C_i e$
$t = t_c$	$V_c \neq 0$
$t = t_i$	$V_i \neq 0,003 C_i e$
$t = t_o$	$V_o \neq 0$

Pour être complets, nous devons aussi parler de l'aspect thermodynamique de la diffusion et des schémas mécaniques qui en ont été donnés. On trouvera dans la thèse de P. Azou [1] un historique de cette question. Nous devons toutefois signaler l'article de W. Geller et Tak-Ho Sun [47] qui montrent que la chaleur d'activation de la diffusion proprement dite n'est pas de l'ordre de 10^4 cal. par atome-gramme d'hydrogène, mais seulement de 2900 pour le fer pur. En effet, le chiffre de 10^4 tient compte de la chaleur d'activation de l'adsorption et doit donc s'appliquer à la perméabilité. En refaisant les calculs de P. Azou avec cette nouvelle valeur ou en utilisant la théorie de Zener [48], on trouve alors comme saut de potentiel du proton à l'intérieur du réseau du fer une valeur voisine de 0,12 eV.

Nous noterons qu'il existe deux causes de perturbation de la diffusion : les causes affectant le premier stade du phénomène ou adsorption (état de surface de l'échantillon et son évolution au cours de l'essai, présence de catalyseurs ou de sites préférentiels d'adsorption ou, au contraire, de recombinaison de l'hydrogène en molécules) et les causes de perturbation de la diffusion elle-même (existence de défauts dans le réseau cristallographique de l'échantillon et de leur développement en présence d'hydrogène, sous formes submicrographiques, microscopiques ou même macroscopiques comme les soufflures).

CHAPITRE II

MESURES POTENTIOMÉTRIQUES (63)

A. — GENERALITES

L'apparition d'hydrogène à la surface d'un échantillon doit modifier le potentiel de cet échantillon, mesuré dans un électrolyte inactif, par rapport à une électrode de référence. Ceci résultait d'essais préliminaires dans lesquels on avait comparé les potentiels d'échantillons d'acier chargés et non chargés en hydrogène.

Au point de vue bibliographique, on ne trouve que très peu de renseignements précis et la plupart des auteurs semblent être passé à côté de ce que la mesure des potentiels pouvait apporter à la connaissance du phénomène de la diffusion.

Le premier travail semble être celui de G.C. Schmidt et Th. Lücke [33] dont les résultats sont très intéressants, bien que présentés d'une façon peu propice à l'exploitation. Ces auteurs ont montré que l'apparition d'hydrogène à la surface d'un échantillon, soumis sur son autre face à un chargement cathodique en hydrogène, provoquait une chute du potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence. N'ayant pas décrit avec précision les courbes potentiel-temps qu'ils avaient obtenues pour différentes épaisseurs, ces auteurs ont été obligés de choisir arbitrairement un potentiel pour effectuer les comparaisons, ce qui enlève beaucoup de valeur à leurs conclusions.

Dans son article paru en 1922, Bodenstein [34] a étudié la surtension de l'hydrogène sur du fer chargé par électrolyse cathodique : il propose une relation appuyée sur celle de Tafel et faisant correspondre au logarithme de la perméabilité en régime permanent la surtension correspondante, mesurée sur la face d'entrée.

On trouve ensuite le travail A.H.W. Aten et M. Zieren [35] portant essentiellement sur la mesure de la surtension de l'hydrogène et de la perméabilité en présence de poisons.

Il faut arriver à Uhlig, Carr et Schneider [36] pour retrouver mention de ce qui fut appelé le transfert différé du potentiel dans un échantillon soumis à un chargement en hydrogène sur une de ses faces. Leurs travaux ont été utilisés par A. Hickling et F.W. Salt [37] pour établir une théorie de la surtension due à l'hydrogène.

En 1950, H. Fisher et H. Heiling [38] publièrent le résultat de leurs travaux portant sur la mesure simultanée de la surtension de l'hydrogène et du potentiel sur la face en dessorption de cathodes de fer pur. Ils conclurent que les variations de potentiel enregistrées sur la face de sortie de l'hydrogène sont dues à la recombinaison des atomes d'hydrogène, donc sont reliées à la perméabilité de l'hydrogène. Là encore les courbes représentant le potentiel en fonction du temps ne furent pas données, et, même, les auteurs ne fournirent aucune indication sur l'épaisseur de la paroi de leur cathode, ce qui montre que le problème de la diffusion ne les a pas intéressés.

Par contre, L.S. Darken et R.P. Smith [31], s'appuyant sur les résultats de C. Smithells et Ransley [39], tirèrent des mesures du potentiel d'échantillons d'acier dans des solutions de pH variable, une relation entre le potentiel mesuré du côté entrée de l'hydrogène produit par attaque directe et la perméabilité.

En 1954, a paru un très intéressant article de McGraw, Ditmars, Snavely et Faust [56]. Les auteurs étudiaient la variation du transfert de la surtension due à l'hydrogène, à travers une cathode de fer, en fonction du pH de l'électrolyte placé côté sortie de l'hydrogène et de la présence d'arsenic dans la solution électrolysée côté entrée. Les auteurs expliquaient le transfert de potentiel par la formation d'hydrures instables ou de solutions solides, c'est-à-dire que, pour des conditions expérimentales données, la surtension dépendrait de la perméabilité, ainsi que le pensent H. Fischer et H. Heiling. Il est intéressant de noter que la surtension due au départ de l'hydrogène dans un milieu de pH = 7 est trouvé voisin de 100 mV. Pour terminer, nous remarquerons que les auteurs ne se sont pas intéressés à la période transitoire correspondant à l'établissement du potentiel côté sortie de l'hydrogène.

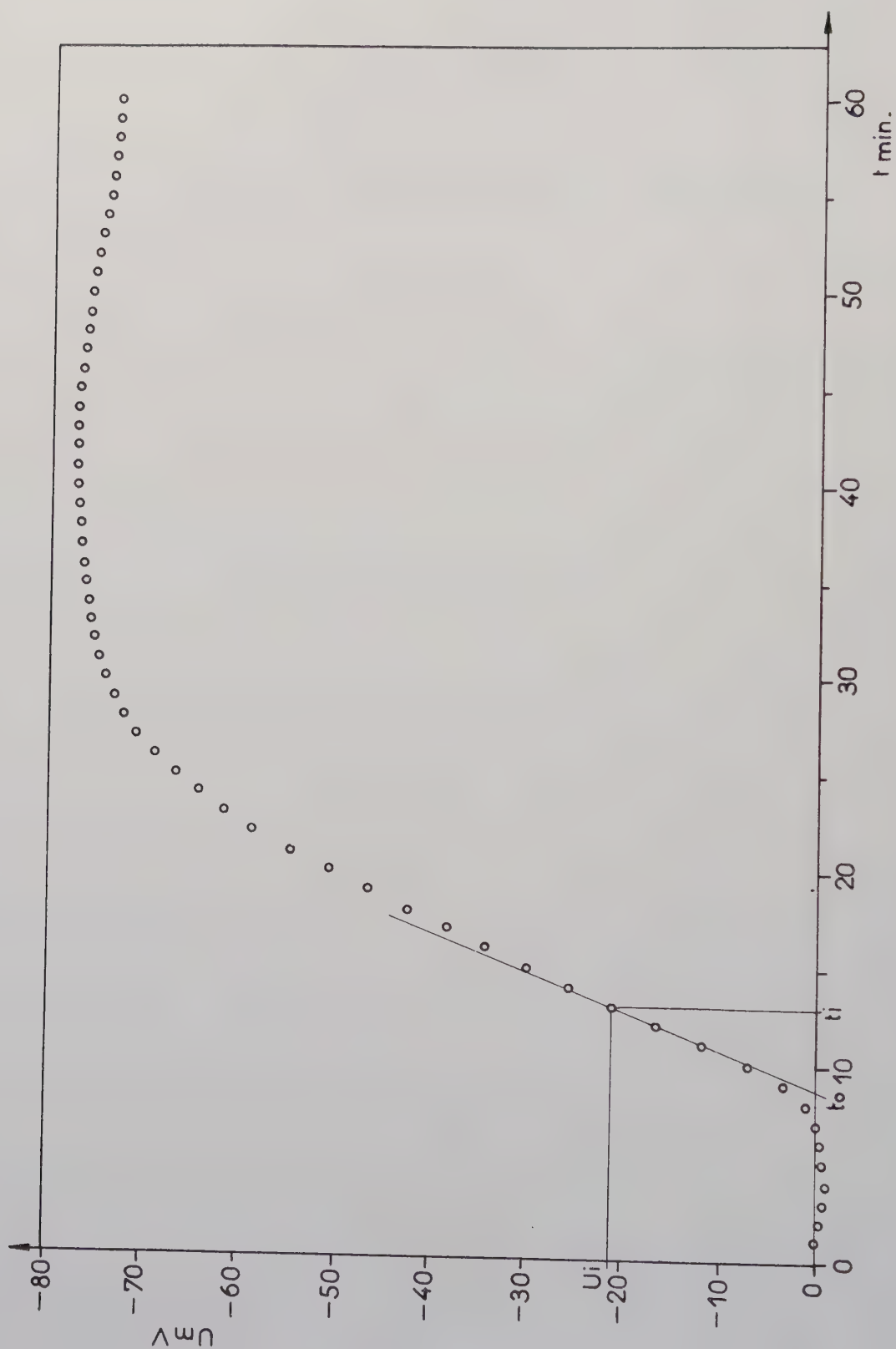


Fig. 34. — Courbe typique de la variation du potentiel côté sortie de l'hydrogène (essai n° 2).

Enfin en 1955 a paru l'article de de Kacinczy [20] qui conclut que la surtension de dégagement de l'hydrogène, mesurée sur la face d'entrée d'une cathode d'acier doux, est susceptible d'une grande dispersion à perméabilité égale.

* *

B. — DESCRIPTION DES ESSAIS - RESULTATS

Dans nos essais, nous nous sommes borné à essayer de donner une idée qualitative des phénomènes en travaillant sur un acier extra doux laminé à différentes épaisseurs. Il s'est trouvé que ces essais préliminaires ont une reproductibilité assez bonne et c'est pourquoi nous allons les décrire.

Précisons que, pour des raisons de simplicité expérimentale, nous avons rejeté le chargement en hydrogène par électrolyse. Nous nous sommes borné aux chargements par attaque directe dans des solutions d'acide chlorhydrique pures ou additionnées de quelques millièmes pour cent de sulfure de sodium. Suivant les cas, nous avons utilisé comme électrodes de référence soit des électrodes au calomel, soit des électrodes constituées par le même acier que l'acier étudié.

Dans un premier groupe d'essais, nous avons étudié le potentiel dans des solutions d'acide chlorhydrique à des concentrations variables. Dans un second, nous avons tenté de suivre l'évolution du potentiel sur la face en dessorption d'échantillons soumis d'un côté au chargement en hydrogène.

a. — Potentiel de l'acier extra doux dans des solutions d'acidités différentes.

Dans ces essais, l'électrode de référence était une électrode au calomel. Dans l'acide chlorhydrique à des concentrations de 1, 5, 10, 25, 50 et 100 % par rapport à l'acide à 22°B, le potentiel s'est stabilisé à des potentiels variant de 500 à 700 mV respectivement.

b. — Variation du potentiel pendant la diffusion de l'hydrogène.

Dans ce groupe d'expériences, la plaque échantillon séparait le bain d'acide chlorhydrique à 10 % d'un volume rempli d'eau distillée, dégazée par ébullition, puis saturée d'azote. L'électrode de référence, immergée dans l'eau distillée, était un fragment du même métal que l'échantillon. Avant de mettre l'acide en contact avec la plaque, nous attendions que la différence de potentiel entre les électrodes se soit stabilisée, ce qui était généralement réalisé au bout d'une demi-heure. Les différences n'excédaient pas alors une vingtaine de millivolts. Quelque temps après l'introduction d'acide, l'échantillon devenait électro-négatif par rapport à l'électrode de référence. La *figure 34* donne l'image de l'évolution côté eau distillée du potentiel en fonction du temps, l'instant initial étant l'instant de la mise en contact de l'échantillon avec l'acide. Nous noterons que le potentiel était suivi de minute en minute ou de 1/2 minute en 1/2 minute à l'aide d'un potentiomètre de grande sensibilité par la méthode d'opposition. Les courbes obtenues se signalent par la présence d'un palier nettement marqué, situé très exactement au potentiel de départ, considéré comme étant celui qui existait avant l'introduction de l'acide, puis d'une montée rapide s'amortissant en un maximum plus ou moins aplati. La chute plus ou moins lente du potentiel après le maximum fait penser à l'action de causes perturbatrices qu'il ne nous a pas été permis de contrôler dans ces essais. La tangente d'inflexion des courbes précédentes ayant une pente assez facile à mesurer, nous avons pris comme caractéristiques géométriques des courbes obtenues :

- la longueur t_0 du palier définie comme l'abscisse du point d'intersection de l'horizontale du palier avec la tangente d'inflexion,
- la pente p de la tangente d'inflexion,
- les coordonnées t_i et U_i du point d'inflexion,
- les coordonnées du maximum, t_m et U_m .

Ces quantités sont reproduites dans le *tableau XVIII*.

* *

C. — DISCUSSION DES RESULTATS

Avant d'essayer d'interpréter les résultats décrits plus haut, il est nécessaire de présenter une critique de ces expériences. En particulier, nous devons noter que les précautions que nous avons prises étaient loin d'être aussi complètes que celles exigées par Bockris [44] par exemple. Nos solutions d'eau distillée n'étaient pas saturées d'hydrogène et une certaine pollution devait fatalement avoir lieu au bout d'un certain temps. La méthode de chargement par attaque directe à l'acide a déjà été critiquée ; enfin, une polarisation des électrodes de fer s'est certainement produite lorsque les potentiels variaient rapidement.

TABLEAU XVIII

Caractéristiques des courbes potentiel - temps au cours des essais de diffusion

N° de l'essai	Epaisseur cm	t_0 s	p mV/s	U_1 mV	t_1 s	U_m mV	t_m s	$D \cdot 10^7$ cm ² . s
1	0,061	588	0,182	33	780	127	3.180	3,7
2	0,055	530	0,077	21	780	77	2.580	3,4
3 (1)	0,057	450	0,208	39	636	105	3.120	4,2
4 (1)	0,058	444	0,247	35	576	105	2.640	4,4
5	0,058	540	0,078	21,7	870	72,5	2.600	3,6
6	0,204	9.000	0,006	26	13.500	70	35.000	2,7
fer Armco (1)	0,060	84	0,204	18	1'0	175	4.800	25

(1) Ces essais ont été faits en ajoutant 0,01 % de Na_2S à la solution d'acide chlorhydrique.

Les courbes de potentiel relevées sur la surface de sortie de l'hydrogène ont toujours présenté un maximum et non un palier ; ceci les fait ressembler aux courbes de perméabilité dont il sera question dans le chapitre suivant, et les hypothèses explicatives de cette chute sont soit une modification du gradient à l'entrée, soit la possibilité d'une variation du coefficient de diffusion avec la concentration ou des phénomènes banaux tels que polarisation des électrodes, pollution des surfaces, diminution de la perméabilité par formation de soufflures, etc...

La forme des courbes que nous avons enregistrées et les résultats parus dans la littérature [36] nous autorisent à lier les variations du potentiel à la perméabilité, sans que nous devions prendre parti au sujet des théories de la surtension due à l'hydrogène [37] [44] [45] [46].

En toute rigueur, on ne peut appliquer aux courbes $U = f(t)$ les résultats acquis du chapitre I sur les courbes $P = f(t)$, puisqu'il n'est pas sûr que l'on ait :

$$P_0 e = K U.$$

Quoiqu'il en soit, il nous est apparu intéressant de calculer les coefficients de diffusion à partir des courbes de potentiel considéré comme proportionnel à la perméabilité et ceci à cause de la forme remarquable de ces courbes.

Les résultats sont rassemblés dans la dernière colonne du *tableau XVIII*.

Ces résultats sont très intéressants car :

- 1° ils sont tout à fait plausibles,
- 2° ils montrent que lors d'une attaque directe, les phénomènes superficiels d'adsorption ne sont peut-être pas négligeables. S'il en était autrement, on ne devrait pas noter de différence sur le coefficient D , quelles que soient les conditions d'attaque,
- 3° on retrouve les résultats controversés sur l'influence de l'épaisseur [52].

D. — CONCLUSIONS

Comme nous l'avons dit, les essais que nous avons décrits ne peuvent avoir qu'un caractère préliminaire. Un certain nombre de données manquent pour pouvoir fournir une interprétation valable des phénomènes que nous avons mis en évidence. En effet, en plus de certains raffinements opératoires, il serait nécessaire d'étudier les variations du potentiel d'échantillons soumis à la diffusion de l'hydrogène par rapport à des électrodes de référence bien connues (électrode normale à hydrogène, puisque la théorie fait appel à une différence d'activité de l'hydrogène au niveau des électrodes comparées). L'étude simultanée de l'influence des variations du pH côté entrée et de l'épaisseur des échantillons sur la perméabilité et la comparaison des surtensions côté entrée et côté sortie devraient permettre de décider quelle est la loi reliant la perméabilité et les surtensions. Un complément nécessaire serait la reprise de cette étude avec production électrolytique de l'hydrogène.

CHAPITRE III

MESURES VOLUMÉTRIQUES

A. — BIBLIOGRAPHIE CRITIQUE

Nous avons admis que la perméabilité à l'hydrogène dépend de trois processus : l'adsorption, la diffusion et la dessorption, sans chercher à donner une image exacte des processus superficiels [45] [64]. De plus, nous avons admis que la vitesse de diffusion était réglée uniquement par le phénomène de diffusion proprement dit.

Voyons ce que nous offre la littérature comme résultats de mesure de la perméabilité à froid de l'hydrogène dans le fer et les aciers.

Les premiers essais systématiques semblent dûs à C.A. Edwards [53]. Ces essais ont porté sur des tôles d'épaisseur variant de 0,1 à 20 mm environ et ayant une surface utile d'environ 32 cm². Différents milieux d'attaque furent utilisés : acide sulfurique et acide chlorhydrique à différentes concentrations et à différentes températures. Les critiques que l'on peut adresser à Edwards sont les suivantes :

1° Il a méconnu totalement la théorie de la diffusion, ce qui l'a conduit à prendre comme base de comparaison de ses différents essais non pas la vitesse de diffusion en régime permanent, mais le temps nécessaire à la diffusion d'un nombre arbitraire de centimètres cubes d'hydrogène. Il est heureux que ses expériences aient été poursuivies suffisamment longtemps, puisque cela a permis à Barrer d'en tirer des renseignements par sa méthode des temps de retard à la diffusion. Nous avons eu l'occasion de critiquer les résultats ainsi obtenus.

— 2° La méthode d'attaque directe est très critiquable lorsqu'elle est utilisée à des essais d'assez longue durée. En effet, la quantité de fer dissoute n'est pas négligeable et intervient en diminuant l'épaisseur de l'échantillon. Or, généralement, l'épaisseur intervient par son carré dans les calculs, d'où une source d'erreur qui peut être importante si l'épaisseur initiale est faible. D'autre part, il est difficile d'estimer l'influence du renouvellement de la surface sur le phénomène d'adsorption donc sur le résultat de la diffusion.

— 3° Le volume d'acide utilisé par Edwards était de l'ordre de 300 cm³ et il ne semble pas qu'il ait été renouvelé ou agité. Or la quantité de fer dissoute peut être importante surtout dès que la température s'élève. Il y a donc certainement modification des conditions réglant l'adsorption en fonction du temps, ainsi que le montrent d'ailleurs les courbes établies par Barrer.

— 4° Au point de vue de l'appareillage, on peut faire trois reproches au système employé par Edwards. En premier lieu, l'échantillon étant serré entre deux lèvres délimitant les mêmes surfaces côté acide et côté sortie de l'hydrogène, la perte d'hydrogène qui diffuse par la surface latérale de l'échantillon n'est certainement pas négligeable, lorsque l'épaisseur de l'échantillon n'est pas elle-même une fraction négligeable de la largeur des lèvres de serrage : un anneau de garde met à l'abri de ce reproche. En deuxième lieu, la mesure des volumes diffusés se faisant par expulsion de mercure, les conditions de dessorption varient en fonction de la quantité d'hydrogène diffusé : au départ, les conditions de dessorption correspondent à un bain de mercure ; puis on passe, lorsque l'hydrogène a chassé suffisamment de mercure, à la dessorption en phase d'hydrogène gazeux. En troisième lieu, la mesure de l'hydrogène diffusé est probablement entachée d'une erreur correspondant à l'incertitude sur la tension superficielle du mercure à l'orifice du tube capillaire.

*
* *

En 1928, on trouve les travaux de Bardenheuer et Thanheiser [43] portant sur l'influence de l'épaisseur des échantillons, de la température et du milieu d'attaque. Les mesures des volumes V d'hydrogène diffusés se font par déplacement de mercure. Les résultats sont donnés sous forme de courbes $V = f(t)$. On remarque nettement des variations inexplicables de la courbure de ces courbes, surtout avant qu'un pseudo régime permanent semble être atteint. Ces auteurs ne signalaient pas d'écart entre l'expérience et la variation inversement proportionnelle de la perméabilité en fonction de l'épaisseur.

En 1930, se situent les travaux de A.H.W. Aten et F.M. Zieren [35]. Les auteurs ont étudié la perméabilité du fer soumis à l'électrolyse cathodique d'une solution de soude caustique additionnée de différents catalyseurs. Ils suivaient aussi le potentiel sur la face d'adsorption. Le volume électrolyte était de 700 cm³, et l'échantillon de 50 cm² de surface et d'épaisseur variable (0,035 à 0,01 cm). Les seuls reproches qu'on puisse faire à ces travaux, à part les imprécisions sur la technique expérimentale, concernent l'épaisseur des échantillons, si faible que le début du phénomène risque d'être perturbé par l'établissement des conditions de régime sur la face d'entrée, et la trop grande brièveté des expériences qui empêche de reconnaître si l'on a atteint un régime permanent.

Nous trouvons ensuite les essais de T.N. Morris [54]. L'un des appareils employés ressemble à celui de Edwards, sauf que la quantité d'hydrogène diffusé est mesurée directement, sans que le mercure soit jamais en contact avec l'échantillon. Le volume de réactif (acide nitrique soit inhibé, soit empoisonné) n'est que de 150 cm³. On ne sait rien sur la surface des échantillons qui est probablement de 20 à 30 cm², ni sur les épaisseurs. Avec un deuxième appareil, dans lequel l'échantillon était placé verticalement, Morris essaya de montrer que les vitesses de diffusion étaient les mêmes, que la face de sortie de l'hydrogène soit baignée par un gaz ou par de l'eau dégazée. Le manque de précision sur les conditions expérimentales laisse douter de la valeur de ce résultat.

En 1939, A. Güntherschulze et ses collaborateurs [64] [65] [66] firent paraître les résultats de leurs études portant sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer. En plus d'une étude originale sur la diffusion de l'hydrogène et du deutérium, ionisés et accélérés dans des tubes à décharge, ces auteurs ont étudié la diffusion de l'hydrogène d'origine électrolytique en fonction de la température. Ils conclurent que la diffusion de l'hydrogène est en partie sous forme atomique et en partie sous forme protonique, ces phénomènes étant réglés par des coefficients différents, dont la dépendance vis-à-vis de la température est très différente. Ils mirent aussi en évidence l'influence de l'état de surface des échantillons, en particulier celle de la présence d'oxydes sur la face de dessorption de l'hydrogène. Ce problème de l'état de surface a aussi été étudié par J. Duflot [11].

En 1949, furent publiés les résultats de L.S. Darken et R.P. Smith [31] : méthode expérimentale classique par attaque directe mais avec un important volume de réactif. Pour les essais de longue durée, les auteurs ont employé des échantillons de 1 mm d'épaisseur. L'importance du facteur corrosion de l'échantillon fut mis en évidence.

En 1950, parurent les résultats de U.B. Bhat et H.K. Lloyd [21], faisant suite à ceux de J.H. Andrew et autres [71]. Le but du travail était d'étudier l'influence de l'écaillage sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène cathodique à travers des tubes. Les auteurs admirent que leurs résultats n'avaient qu'une valeur qualitative.

En 1951, furent publiés les essais de W.A. Bell, G.J. Metcalfe et A.H. Sully [55]. Les essais eurent lieu sur des tubes, par électrolyse de solutions d'acide sulfurique et de soude caustique avec ou sans addition de cyanure de potassium. La difficulté d'avoir des résultats reproductibles fut bien mise en évidence, et les auteurs se refusèrent à voir dans leurs travaux autre chose que des résultats qualitatifs.

Les essais de H.R. Heath [52] sont les plus récents dont nous ayons eu connaissance. L'innovation réside dans la mesure de l'hydrogène diffusé à l'aide d'un analyseur de gaz à filament. Les échantillons d'épaisseurs variables étaient étudiés par électrolyse. La loi de la perméabilité proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur est mise en échec pour les épaisseurs supérieures à 3/4 mm environ.

Pour tous ces essais, il faut noter que les résultats quantitatifs relatifs à la perméabilité sont donnés sous forme de courbes représentant la quantité totale d'hydrogène diffusé en fonction du temps. On peut distinguer deux types de résultats parmi les courbes qui portent des points expérimentaux :

- a) celui qui correspond à des essais de longue durée ; dans ce cas, les points expérimentaux finissent toujours par être systématiquement en dessous de la droite représentant la diffusion en régime permanent ;
- b) celui qui correspond à des essais de brève durée ; dans ce cas, on n'est jamais assuré qu'un régime permanent de diffusion ait été atteint.

Il est bien certain que la construction, non pas des courbes cumulées des quantités d'hydrogène diffusé en fonction du temps, mais de leur dérivée, c'est-à-dire des perméabilités, ferait probablement toujours apparaître franchement des écarts entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales, l'écart le plus évident étant constitué par la présence d'un maximum plus ou moins aigu, d'une chute plus ou moins rapide de la perméabilité en fonction du temps.

On peut proposer différentes explications pour ce maximum. D'abord, on peut l'imputer à une non constance des conditions expérimentales : modification de l'électrolyse, modification des conditions de dessorption, modification des propriétés superficielles de l'échantillon soit par attaque soit par dépôt de films divers, modification du métal lui-même par formation de soufflures, etc... On peut aussi penser que l'hypothèse de l'indépendance du coefficient de diffusion D vis-à-vis de la concentration en hydrogène — base de la plupart des calculs théoriques — n'est pas vérifiée. Si l'on admet, ce qui est probable, que D est une fonction décroissante de la concentration, la perméabilité P , en un point d'abscisse x à l'intérieur de l'échantillon est alors :

$$P = - D(C) \frac{\partial C}{\partial x}$$

produit de deux fonctions variant en sens contraire. Donc l'hypothèse de P passant par un maximum ne peut être mathématiquement exclue.

*
**

B. — TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Nous avons cherché à construire un appareil qui nous mette à l'abri des critiques, fondées ou non, que nous avons passées en revue dans le paragraphe précédent. Nous avons été ainsi conduit à réaliser :

- un brassage d'un volume suffisant d'électrolyte pour éviter toute polarisation éventuelle, en même temps que seraient éliminées rapidement les bulles d'hydrogène se dégageant à la cathode,
- une disposition de l'échantillon laissant la surface de sortie de l'hydrogène dans les mêmes conditions expérimentales, malgré le dégagement d'hydrogène.

D'autre part, nous avons voulu que l'appareil puisse servir dans différentes conditions expérimentales. La construction adoptée permet les changements aisés de l'anode en fonction de l'électrolyte choisi et des conditions de dessorption (mercure, atmosphère gazeuse, vide). Le verre Pyrex, par son inactivité, nous est apparu comme le matériau répondant le mieux à nos besoins.

Schématiquement, l'appareil est constitué par un circuit d'électrolyte d'une capacité d'environ 10 litres, et d'une cellule électrolytique séparée du compartiment de mesure par l'échantillon, l'ensemble étant thermostaté.

a. — Circuit d'électrolyte.

A partir de la cellule électrolytique (C.E.), on rencontre, en suivant le sens du courant d'acide le long de la canalisation horizontale (*fig. 35*) :

- un doigt de gant (1) (*) destiné à recevoir un thermomètre à contact agissant sur le relai de commande du chauffage de l'électrolyte,
- une burette (2) destinée à l'évacuation des gaz résultant de l'électrolyse,
- la jonction de la tubulure avec le ballon d'équilibre (3),
- un ballon (4) destiné à accroître le volume d'électrolyte, muni d'un doigt de gant pour mesurer la température,
- la canalisation verticale (6) au bas de laquelle débouche l'amenée d'air (ou de gaz) qui, en émulsionnant la colonne de liquide, déséquilibre le circuit d'électrolyte et crée ainsi la circulation désirée,
- le ballon (7) où le gaz introduit par (5) est aspiré par (8) au moyen de la trompe à eau (13), à travers le vase de sécurité (12). Remarquons qu'il est possible de récupérer à la sortie de la trompe à eau les gaz aspirés pour les réinjecter en (5),

(*) Les chiffres entre parenthèses de ce paragraphe renvoient aux chiffres correspondant de la *figure 35*.

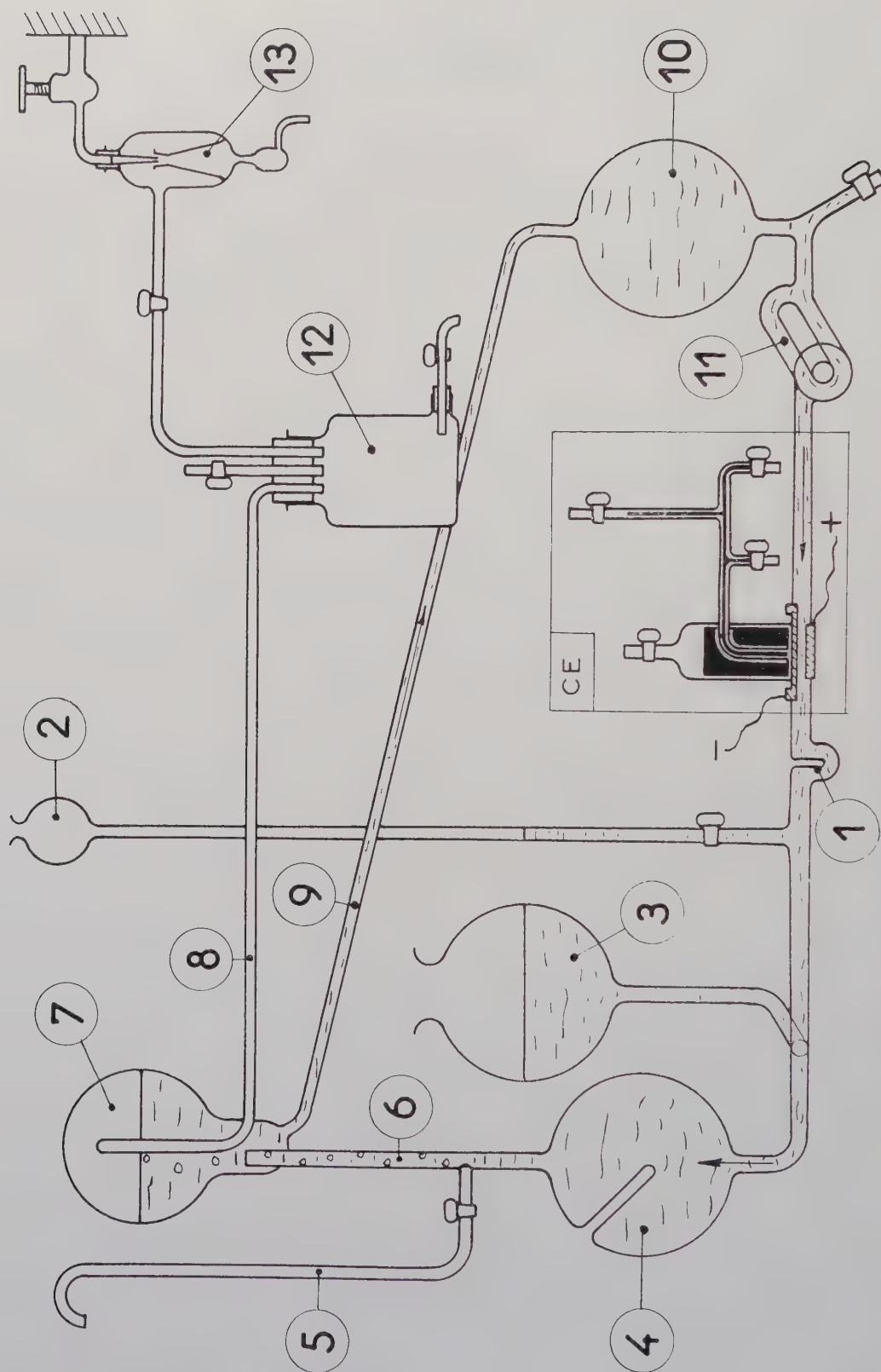


Fig. 35. — Schéma de l'appareil construit pour mesurer les perméabilités.

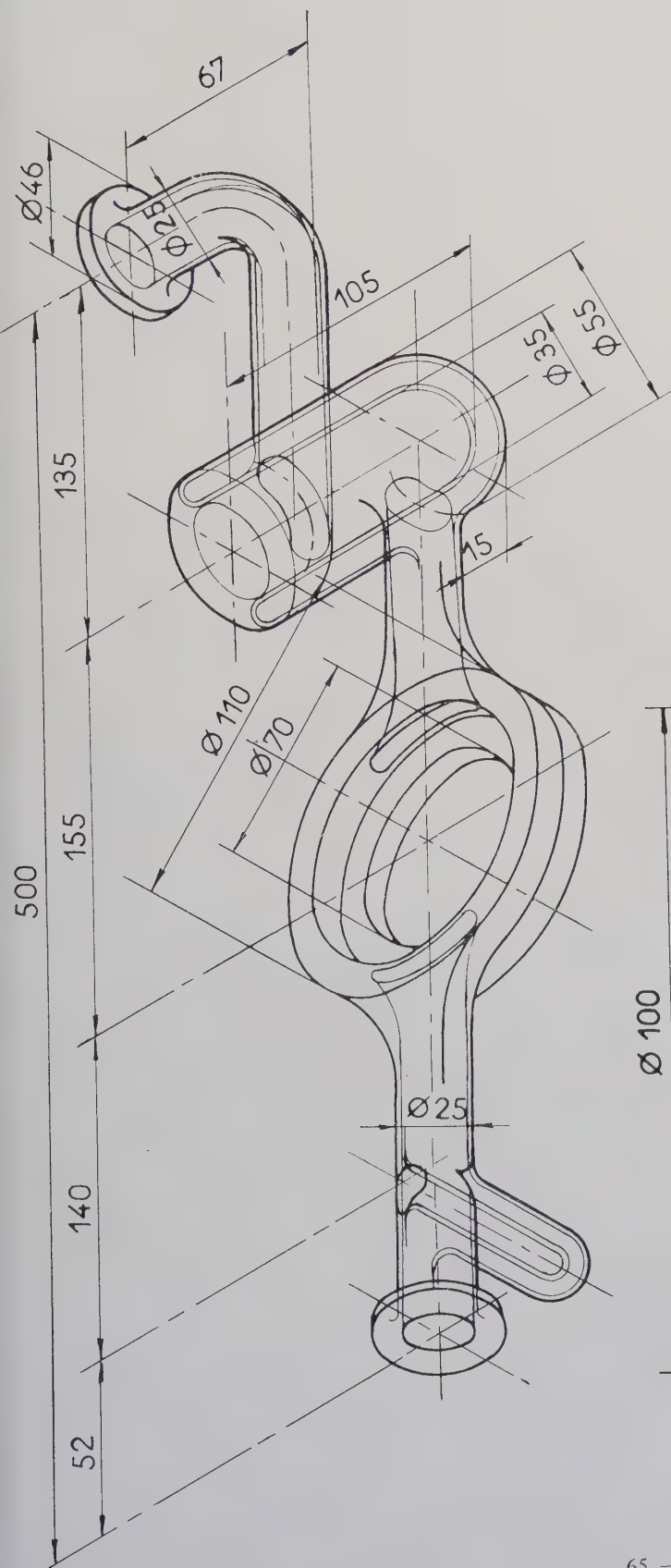


Fig. 36. — La cellule électrolytique et ses canalisations de circulation d'électrolyte.

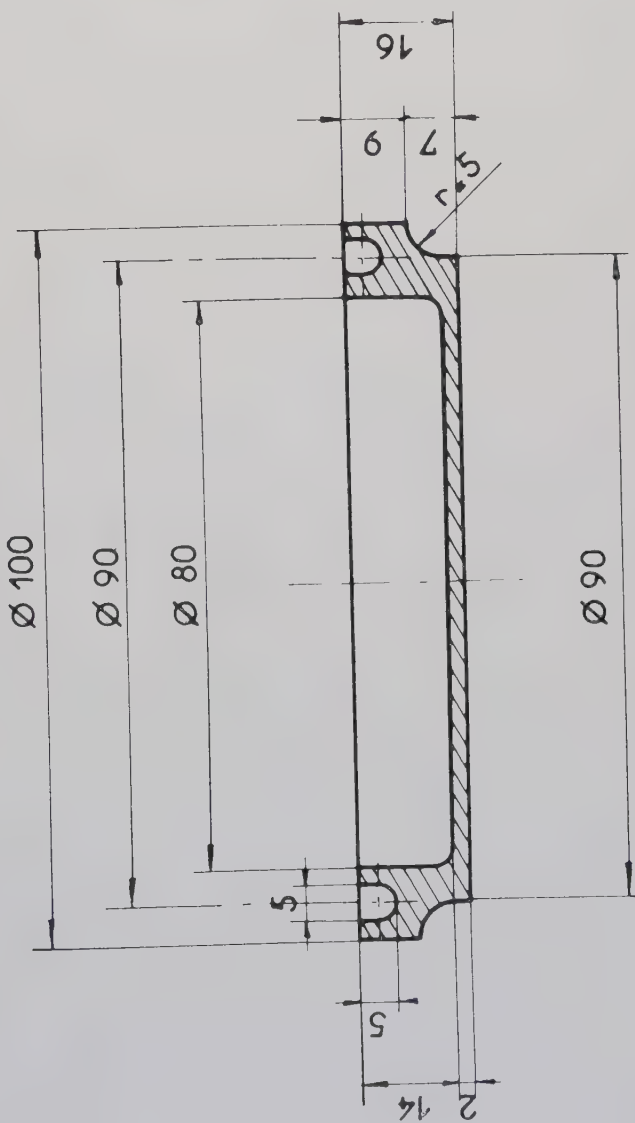
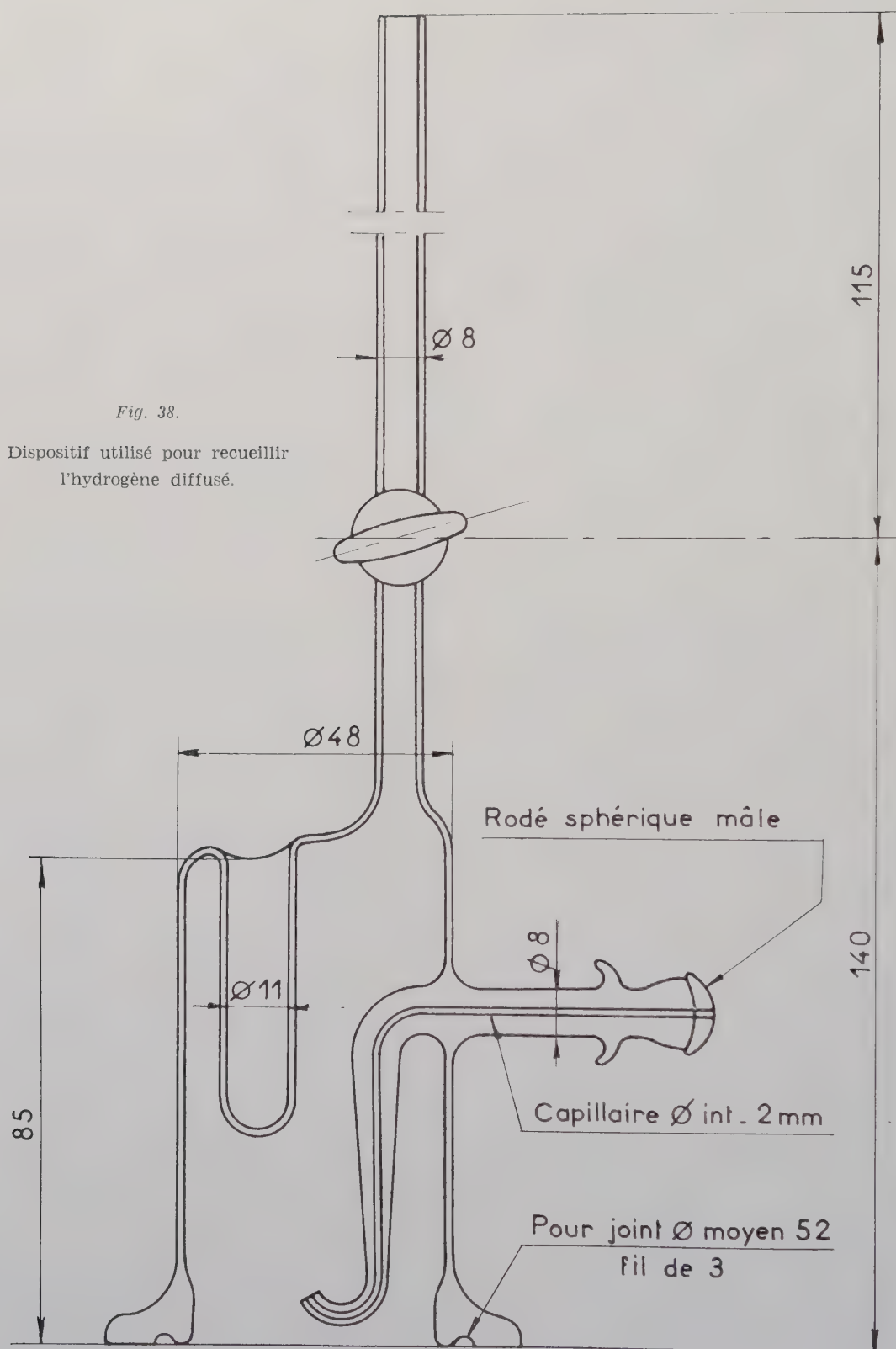


Fig. 37. — Coupe d'un échantillon utilisé pour les mesures de perméabilité.



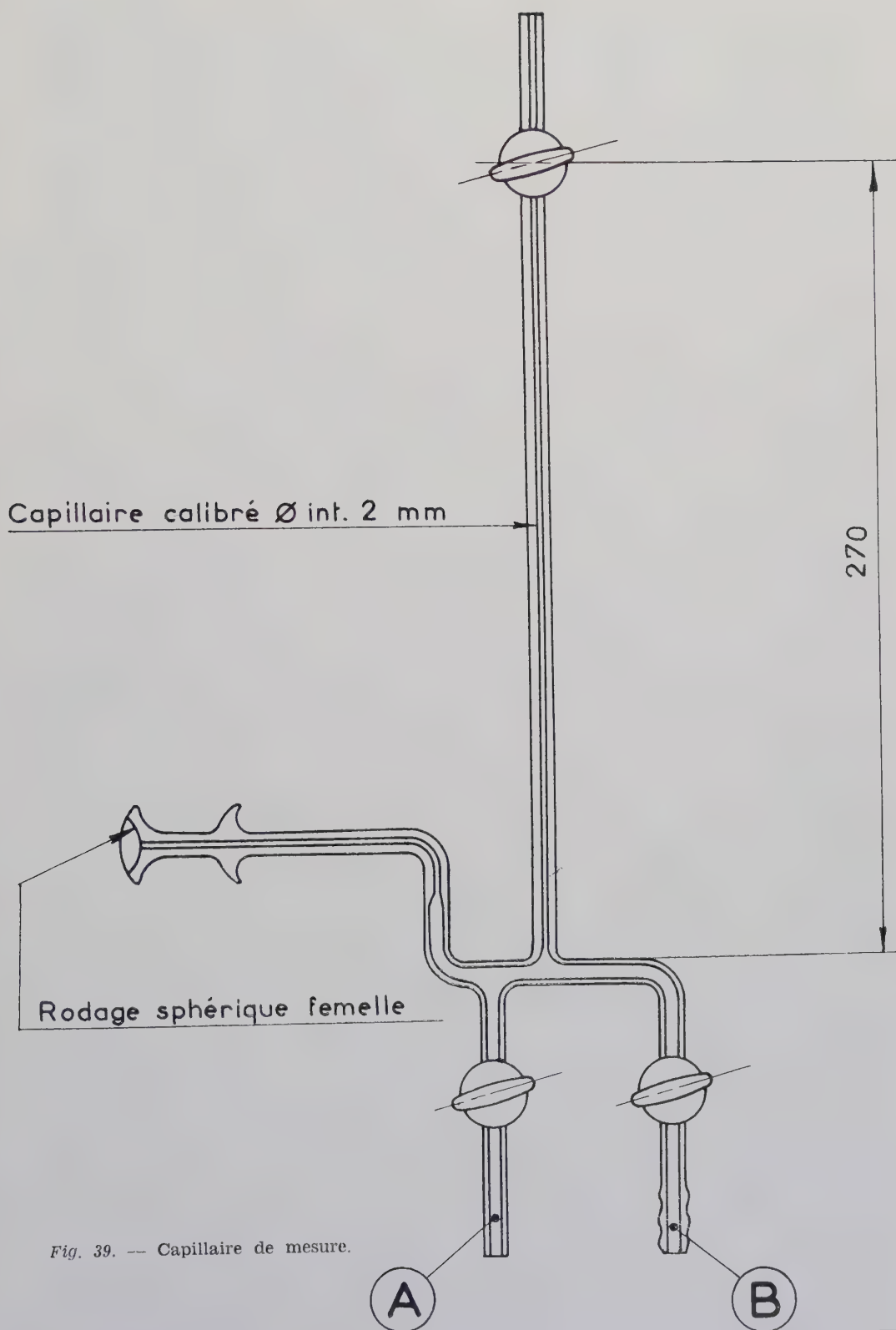


Fig. 39. — Capillaire de mesure.

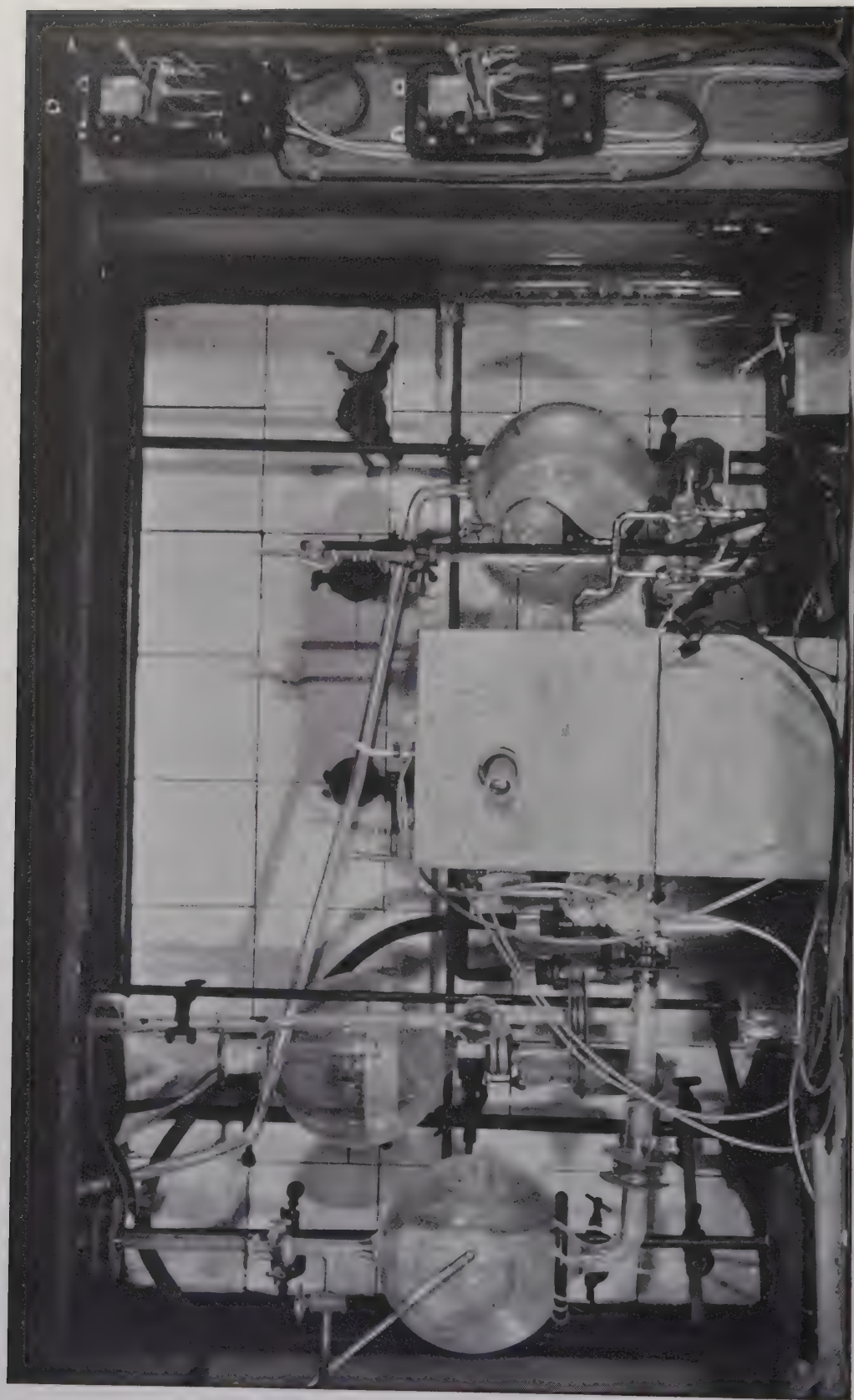


Fig. 40. — Vue générale de l'appareil construit pour mesurer les perméabilités à l'hydrogène.

- la colonne (9) ramène l'électrolyte au ballon (10) qui joue le même rôle que (4), puis au doigt de gant (11) qui contient la résistance de chauffage commandée par le thermomètre à contact placé en (1) et, enfin, à la cellule électrolytique (C.E.).

Le mode de circulation est, adapté à nos besoins, celui de l'appareil Thyssen Bourdouxhe.

Le point important de la construction est la réalisation des joints entre les différents éléments du circuit, chacun de ces éléments ayant une dimension qui permette un nettoyage facile. Ces joints, fabriqués par Ch. Amate (48, rue de la Montagne-Sainte-Genève, Paris), sont des joints en verre à serrage par brides dans lesquels l'étanchéité est assurée par un anneau de caoutchouc ou de matière plastique.

b. — La cellule électrolytique et le compartiment de mesure.

Un schéma de la cellule (*fig. 36*) montre que cette cellule est constituée par un épanouissement circulaire de la tubulure de circulation. Le passage du cylindre horizontal de 25 mm de diamètre extérieur au court cylindre vertical de 90 mm de diamètre intérieur se fait par un aplatissement dans le sens vertical et d'un élargissement dans le sens horizontal de façon que le flux d'électrolyte balaie convenablement toute la surface de l'échantillon.

La cellule est fermée à sa partie inférieure par une épaisse plaque de verre percée d'un trou de 70 mm destiné à recevoir l'anode. L'échantillon, dont la surface en contact avec l'acide vient très légèrement en dessous de la partie supérieure des arrivées et départ de l'électrolyte, ferme la partie supérieure de la cellule. La distance entre échantillon et anode est de 16 mm environ.

L'anode est scellée au verre à la paraffine.

L'étanchéité entre l'échantillon et la cellule est réalisée par écrasement d'un bracelet de caoutchouc.

L'échantillon peut être soit pris dans la masse suivant le schéma de la *figure 37*, soit constitué par une tôle circulaire vissée dans une monture annulaire, l'étanchéité étant réalisée par des résines du type araldite ou par un simple joint de caoutchouc comprimé. Nous avons effectué nos essais en prenant nos échantillons dans la masse pour être à l'abri de critiques concernant l'hétérogénéité chimique de nos échantillons : en effet, la partie utile, conservée pour les essais, était située à 1 ou 2 mm de la surface des tôles de 20 mm laminées à chaud, dans lesquelles étaient prélevés nos échantillons, et à 6 ou 7 mm du cœur de ces tôles. Les opérations d'usinage comprenaient une ébauche avant traitement thermique suivie d'une rectification à la meule des deux surfaces utiles avec, lorsque cela était possible, un usinage de finition intermédiaire.

La rainure circulaire tracée dans l'anneau de l'échantillon était prévue pour servir d'étanchéité dans le cas où l'on aurait voulu travailler, côté sortie de l'hydrogène, sous vide ou sous atmosphère gazeuse déterminée.

Pour nos essais, qui ont eu lieu avec dégagement sous mercure, on montait au-dessus de l'échantillon un tube cylindrique (*fig. 38*) muni d'un ajustage latéral raccordé au capillaire de mesure (*fig. 39*) et d'un doigt de gant recevant le thermomètre à contact commandant la thermostatisation de cette partie de l'appareillage. Le pied du tube cylindrique était muni d'une gorge circulaire demi-ronde dans laquelle venait se placer un bracelet en caoutchouc réalisant l'étanchéité du volume formé par le tube et la surface de l'échantillon.

La surface utile de mesure pour la diffusion était convenablement délimitée en même temps qu'on réalisait un anneau de garde pour se prémunir contre les aberrations dues aux bords de la plaque.

Tout l'ensemble que nous venons de décrire était placé dans une enceinte calorifugée et thermostatisée.

La mesure des volumes d'hydrogène diffusé se faisait par variation de pression grâce au capillaire (*fig. 39*). Des deux ajustages fermés par des robinets et situés à la partie inférieure du dispositif, l'un, A, servait au soutirage d'un volume déterminé de mercure, l'autre, B, raccordé par un tube de caoutchouc à une ampoule à mercure, servait au remplissage de l'appareil. On repérait les variations du niveau du mercure grâce à un cathétomètre possédant un vernier au 1/50°. La pression atmosphérique était, elle, mesurée grâce à un baromètre Fortin donnant le 1/10 mm de mercure. Signalons que nous avons obtenu de bons résultats en introduisant au-dessus du mercure, aussi bien dans le capillaire de mesure que dans le tube collecteur de l'hydrogène diffusé, une petite quantité d'un agent mouillant.

La *figure 40* donne une vue générale de l'appareil en fonctionnement.

.*.

Nous allons décrire sommairement les opérations principales effectuées à chaque expérience.

a. — Préparation de l'échantillon.

Les échantillons, usinés comme il a été dit, étaient conservés dans des dessiccateurs à anhydride phosphorique. Avant l'emploi, on soudait sur la collerette un fil pour l'amenée du courant d'électrolyse, puis l'échantillon était soigneusement dégraissé sur ses deux faces et, alors, mis en place pour son utilisation immédiate.

b. — Préparation de l'appareil.

Normalement, chaque essai était poursuivi plus de 10 jours. Entre la fin d'un essai et l'essai suivant, l'appareil était rincé plusieurs fois et démonté pour un nettoyage plus complet, chaque fois qu'on changeait de type d'électrolyte. L'anode était aussi démontée. Lorsque cette anode était en charbon, elle était mise à tremper dans l'eau courante pendant plusieurs jours, puis réusinée pour renouveler la surface en contact avec l'acide. Notons que ces anodes de charbon étaient rendues étanches en les immergeant quelques minutes dans la paraffine fondue, ce qui obturait les pores du charbon. Les parties servant à la collecte et aux mesures de l'hydrogène diffusé étaient immergées 48 heures dans un mélange sulfo-chromique concentré, puis rincées abondamment à l'eau distillée et enfin séchées à l'étuve. Après quoi, les différents robinets étaient regraissés et remontés.

c. — Essais proprement dits.

Après le remplissage de l'appareil en électrolyte, ce qui intervenait immédiatement après la mise en place de l'échantillon, on procédait aux opérations suivantes

- mise en place du collecteur à hydrogène et du capillaire de mesure ;
- remplissage de l'appareil avec du mercure fraîchement distillé et introduction de l'agent mouillant au-dessus des ménisques, ajustement de la quantité de mercure nécessaire pour remplir le collecteur juste en-dessous du robinet supérieur ; à ce moment l'appareil était isolé de l'ampoule à mercure en fermant le robinet B ;
- soutirage par le robinet A d'une quantité de mercure exactement déterminée par pesée de précision. Le volume de ce mercure correspondait au volume de référence de l'appareil pour cet essai ;
- fermeture du robinet supérieur du collecteur, lecture au cathétomètre de la hauteur du mercure dans le collecteur et lecture de la pression dès que l'équilibre de température était atteint dans l'ensemble de l'appareil ;
- périodiquement, lectures simultanées de la pression atmosphérique et de la hauteur de mercure. Lorsque la pression dans l'appareil dépassait une dizaine de centimètres de mercure, on revenait aux conditions initiales en ouvrant le robinet supérieur du collecteur puis en le refermant immédiatement après ;
- au maximum toutes les 48 heures, l'appareil était vidé de la majeure partie de son électrolyte (sans que l'échantillon soit mis en contact avec l'air, c'est-à-dire sans interruption de l'électrolyse) et rechargé avec une solution neuve. Malgré ces précautions, on a trouvé que, sans qu'il y ait changement appréciables du pH, la résistivité d'une solution normale d'acide chlorhydrique usagée était d'environ 25 Ohms cm cm⁻², alors qu'à l'état neuf elle n'était que de 5 Ohms cm cm⁻².

Les feuilles de calcul utilisées permettaient d'obtenir pour chaque lecture la perméabilité (considérée comme constante entre deux lectures).

..

C. — ESTIMATION DE LA PRECISION DES MESURES

Soit p le poids de mercure soutiré. L'erreur Δp sur p était inférieure à 1 mg. Le volume V_0 correspondant, mesuré à la température Θ de l'essai, était obtenu en tenant compte aussi de la chute H du mercure dans le capillaire de mercure. Soit S la section du collecteur, et s la section du capillaire :

$$V_0 = \frac{p}{d} - s H$$

où d est la densité du mercure.

Lorsqu'à un certain instant la pression atmosphérique est P_a , la pression dans le collecteur est P , correspondant à une hauteur de mercure h comptée positivement au-dessus du niveau atteint lorsque la pression $P_{a,0}$ régnait dans le collecteur et dans l'atmosphère, la quantité q d'hydrogène diffusé mesurée à $\Theta^\circ\text{C}$ et sous la pression normale est alors définie par :

$$P_{a,0} V_0 + 76 q = (V_0 + h s) \left[P_a + h \left(1 + \frac{s}{S} \right) \right]$$

La même quantité q_0 mesurée dans les conditions normales (0°C , 76 cm Hg) est :

$$P_{a,0} V_0 + 76 q_0 (1 + \alpha \Theta) = (V_0 + h s) \left[P_a + h \left(1 + \frac{s}{S} \right) \right]$$

Estimons la limite supérieure de l'erreur Δq_0 avec comme données numériques :

$$P_{a,0} = P_a = 76 \text{ cm Hg}$$

$$\Delta P_{a,0} = \Delta P_a = \pm 0,005$$

$$V_0 = 10 \text{ cm}^3$$

$$p = 140 \text{ g}$$

$$\Delta p = \pm 0,0005$$

$$s = 0,023 \quad \Delta s = \pm 5 \cdot 10^{-4}$$

$$S = 12,98 \quad \Delta S = \pm 1$$

$$\Theta = 25 \quad \Delta \Theta = \pm 0,1$$

$$H = 3 \quad \Delta H = \Delta h = 0,005$$

$$h = 10$$

$$\text{soit } q_0 \sim 1,8 \text{ cm}^3$$

Dans ces conditions :

$$\Delta q_0 \leq 0,01 \text{ cm}^3$$

d'où :

$$\frac{\Delta q_0}{q_0} \leq 0,5 \%$$

*
**

D. — RESULTATS

Au total nous avons fait 30 essais utilisables se répartissant ainsi :

- 15 essais sur un acier extra doux, au cours desquels nous avons fait varier l'épaisseur de l'échantillon, l'électrolyte (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide citrique, soude caustique) et la densité de courant.
- 15 essais sur nos aciers alliés : étude des 7 structures de l'acier au chrome-molybdène, de la perlite globulaire et de la martensite de l'acier au nickel-chrome-molybdène.

Avant d'entrer dans le détail des résultats, nous devons signaler que nous n'avons obtenu qu'une reproductibilité assez médiocre, malgré tous nos efforts pour contrôler les paramètres. En particulier, nous n'avons pas pu éviter qu'il se forme sur les échantillons un dépôt gris noir, plus ou moins adhérent, de composition inconnue. Ce dépôt n'est pas obligatoirement responsable des accidents dans la diffusion, car il fut toujours présent, même lorsque la diffusion nous a donné une courbe de perméabilité très voisine de celle prévue par la théorie. D'autre part, les échantillons présentaient des soufflures dont l'apparition n'est évidemment pas contrôlable. Par contre, du côté sortie de l'hydrogène, nous n'avons jamais constaté de modification appréciable de l'aspect de la surface.

Nous donnons *figure 41* un aspect typique des courbes de perméabilité que nous avons obtenues, et *figure 42* l'aspect correspondant de la courbe intégrale (quantité d'hydrogène diffusée par cm^2 en fonction du temps). L'application à de telles courbes des relations établies théoriquement est difficile. Pourtant, afin d'avoir un terme de comparaison entre nos différents essais, nous avons décidé de mesurer comme suit les différents paramètres :

- sur la courbe de perméabilité, nous prenons comme perméabilité en régime permanent la perméabilité maximum P_m . La tangente d'inflexion de cette courbe donne le temps t_0 servant au calcul de D .

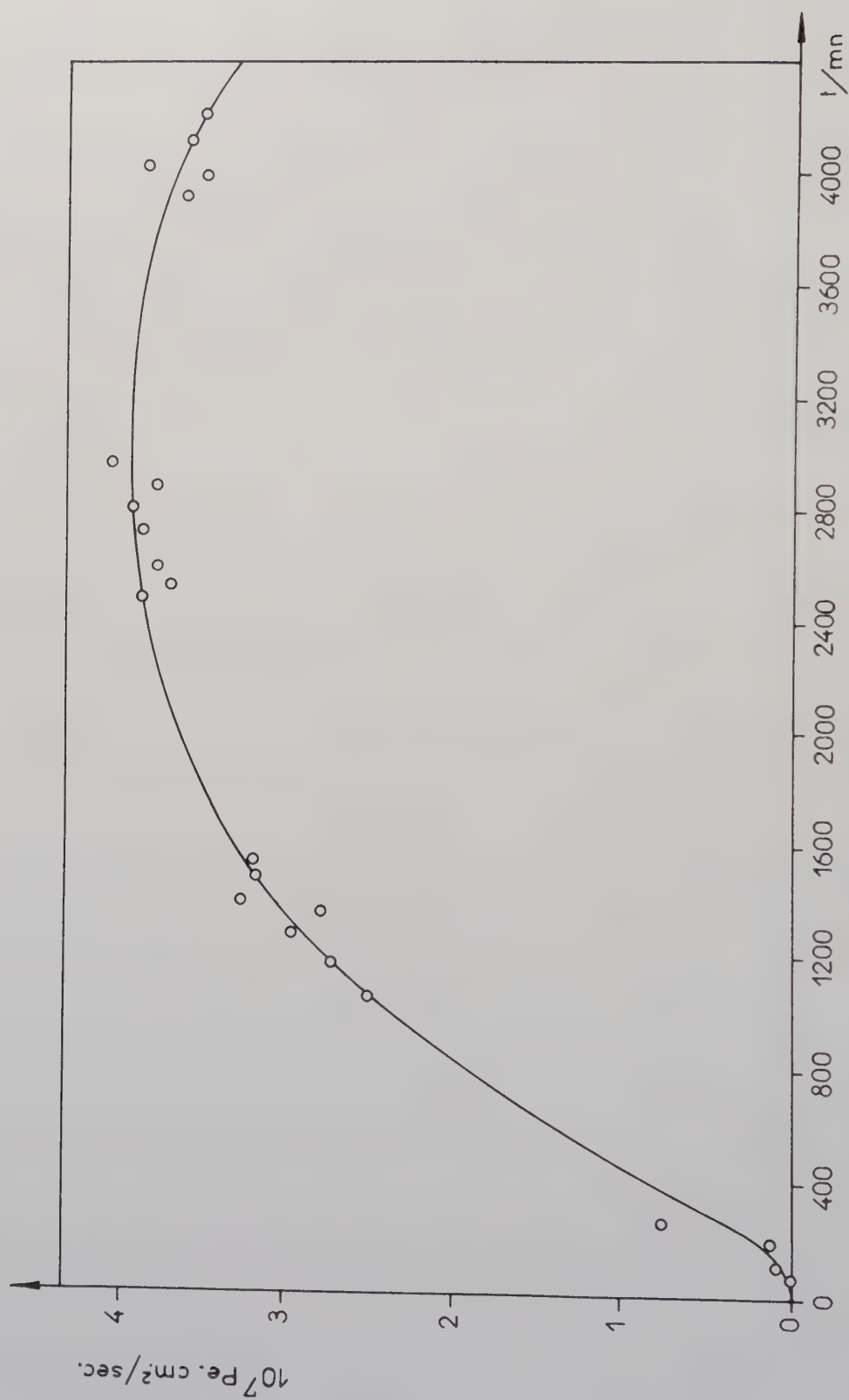


Fig. 41. — Courbe typique de perméabilité obtenue sur acier extra-doux (essai n° 6).

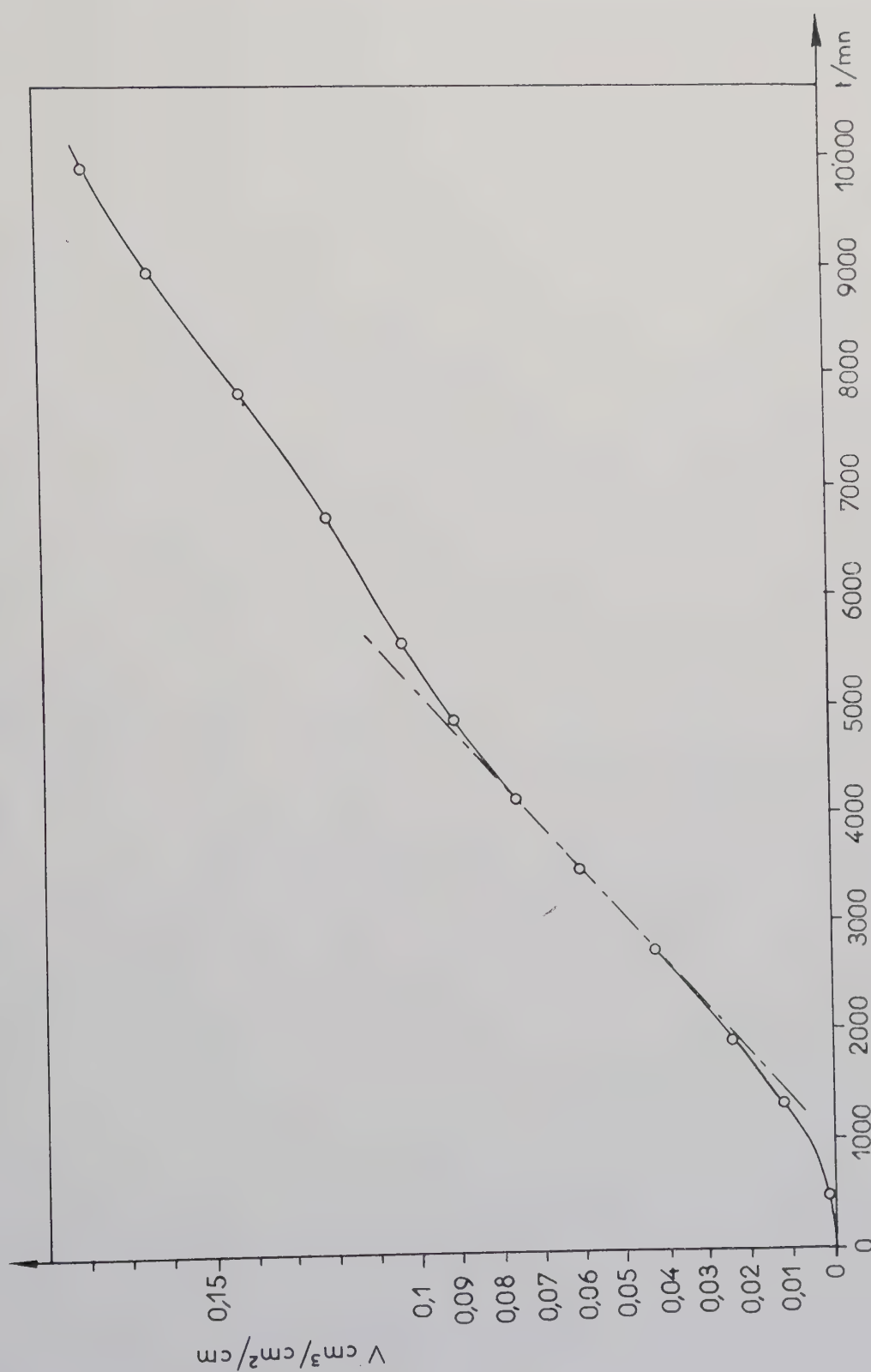


Fig. 42. — Courbe des volumes diffusés en fonction du temps (essai n° 6).

— sur la courbe des volumes cumulés, nous choisissons comme asymptote la tangente d'inflexion. La pente de cette droite est P_m et L est son abscisse à l'origine, servant à l'application de la formule

$$D = \frac{e^2}{6 L}$$

..

1. — Diffusion à travers l'acier extra doux.

La composition de l'acier étudié est donnée ci-dessous :

C = 0,06

Si = 0,03

S = 0,025

P = 0,012

Mn = 0,35

Ni = 0,15

Cu = 0,07

Après dégrossissage, les échantillons avaient subi un recuit d'une demi-heure à 850°C.

Le tableau XIX donne les résultats obtenus dans différentes conditions expérimentales.

TABLEAU XIX

Diffusion à travers un acier extra doux

N° de l'essai	Densité de courant	Epaisseur e en	$P_m \cdot 10^6$ cm ³ cm ² . s	$P_m \times e$ cm ² . s	L s	$D_L \cdot 10^7$ cm ² . s	t_n s	$D_n \cdot 10^7$ cm ² . s
1	0,03	0,196	3,5	6,9	55 200	1,2	2 000	11,2
2	0,03	0,200	2,4	4,8	33 000	2,0	4 800	4,8
3	0,03	0,203	3,6	7,3	66 000	1,04	7 200	3,3
4	0,03	0,206	5,3	11,0	24 000	2,95	4 800	5,1
5	0,03	0,198	4,6	9,2	61 200	1,05	6 000	3,8
6	0,015	0,199	2,0	4,0	57 000	1,2	4 800	4,8
7	0,015	0,196	2,3	4,5	69 000	0,93	6 000	3,7
8	0,03	0,294	2,7	8,0	31 200	4,08	3 600	14,0
9	0,03	0,298	2,1	6,3	?	?	?	?
10	0,03	0,302	2,6	7,9	92 400	1,65	4 800	11,0
11	0,03	0,305	2,9	8,9	73 800	2,1	6 100	8,8
12	0,03	0,305	3,5	11,0	57 600	2,7	6 000	9,0
13	0,03	0,200	?	?	?	?	?	?
14	0,03	0,201	0,9	1,8	14 400	4,7	3 000	7,8
15	0,005	0,200	0,4	0,2	112 000	0,5	3 600	6,5

N.B. — Les électrolytes employés ont été :

— pour les essais 1 à 12 inclus, l'acide chlorhydrique 1 N.

— pour l'essai 13, l'acide sulfurique 1 N.

— pour l'essai 14, une solution de Na OH à 10 % additionnée de 12,5 g de CNK par litre.

— pour l'essai 15, une solution d'acide nitrique $\frac{N}{10}$.

Les meilleurs résultats semblent être donnés par les essais n°s 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, et 11 pour lesquels les courbes de perméabilité présentent un maximum suivi d'une chute très lente.

La courbe obtenue dans l'essai n° 13 avec SO_4H_2 est particulièrement mauvaise, en ce sens que la chute de la perméabilité survenant au bout d'une trentaine d'heures est extrêmement brutale (P tombe de 10^{-5} à 3.10^{-6} en moins de 16 heures).

Avec la solution de NaOH + CNK, la courbe présente un maximum assez aigu suivi d'un palier à peu près horizontal. Dans l'essai n° 15, l'électrolyse de l'acide citrique n'a pu être conduite qu'avec une densité de courant de 0,005 A/cm², malgré une tension de 12 V (la tension dans les autres essais était de 2,5 V environ).

Dans ces conditions, les quantités d'hydrogène diffusé (au total environ 0,7 cm³ pour 22 cm² pour 600 h) sont très faibles et les erreurs expérimentales peuvent être importantes.

Les valeurs calculées de D à partir de la mesure de L sur les courbes des volumes totaux d'hydrogène diffusé en fonction du temps présentent une assez grande dispersion. Cette dispersion est en partie due à l'imprécision de la mesure graphique de L. En effet, L est de l'ordre de 10 % du temps nécessaire pour avoir un débit constant. D'autre part, L dépend non seulement de la pente P_m de l'asymptote de la courbe des volumes cumulés, mais aussi d'un déplacement de cette asymptote parallèlement à elle-même. Dans ces conditions, une erreur de 5 % sur le volume diffusé au bout de 5.000 mn conduit, si la pente est correcte, à une erreur sur L de ± 12.000 s, en choisissant les échelles de façon que la droite soit sensiblement à 45°. Une telle erreur absolue correspond à une erreur relative de l'ordre de ± 25 %.

De la forme des courbes enregistrées, il résulte que l'estimation de D à partir de résultats obtenus après un temps d'essai prolongé n'a qu'une valeur absolue très faible. C'est pourquoi il était intéressant d'essayer de calculer D à partir des valeurs obtenues tout au début de l'essai de diffusion: t₀ répond à la question puisqu'il ne vaut qu'un tiers de L environ et, surtout, parce que la tangente d'inflexion de P = f (t) est très rapidement connue, P_i étant de l'ordre du quart de P_m, alors que L dépend de la position d'une asymptote.

Dans nos essais, la précision sur t₀ est très faible, compte tenu de la dispersion des points expérimentaux et de l'échelle des temps. La limite maxima de l'erreur sur t₀ est, en tous cas, certainement inférieure à 50 %, ce qui conduirait à une erreur relative du même ordre sur D. Mais même dans ces conditions, on est obligé de constater que les valeurs de D calculées à partir de t₀ sont systématiquement plusieurs fois supérieures à celles calculées à partir de L, le facteur pouvant être estimé à 4 environ. D serait donc de l'ordre de 7. 10⁻⁷ cm²/s.

Remarquons que, si l'on admet ces chiffres, on trouve pour la différence des concentrations C₁ — C₂ une valeur comprise entre 0,25 et l'unité. Si l'on suppose que C₂ est nul, on trouve alors pour C₁ une valeur comprise entre 3 et 13 $\frac{\text{cm}^3 \text{ H}}{100\text{g Fe}}$. Les mesures de dégazage après chargement ont fourni le chiffre de 2 $\frac{\text{cm}^3 \text{ H}}{100\text{g Fe}}$.

**

2. — Diffusion à travers les aciers faiblement alliés.

Les résultats mesurés comme il a été dit précédemment sont consignés dans le *tableau XX*. Tous les essais ont été effectués avec une solution normale de HCl et une densité de courant de 0,015 A/cm².

TABEAU XX
Diffusion à travers les aciers faiblement alliés

Acier et structure	N° de l'essai	Epaisseur e cm	P _m · 10 ⁷ $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$	e · P _m · 10 ⁷ cm ² · s	L s	D _i · 10 ⁷ cm ² · s	t ₀ s	D _{t₀} · 10 ⁷ cm ² · s
BG	1	0,209	9,0	1,9	24 000	3,0	6 000	4,2
BG	2	0,209	14,7	3,1	?	?	7 200	3,5
BPG	3	0,211	8,0	1,7	36 000	2,1	7 200	3,6
BPF	4	0,213	11,0	2,4	45 000	1,7	8 400	3,1
BBG	5	0,203	5,4	1,1	28 200	2,4	8 000	3,0
BBG	6	0,203	9,0	1,8	33 000	2,1	8 000	3,0
BBF	7	0,205	6,5	1,3	51 000	1,4	9 600	2,5
BBF	8	0,205	5,0	1,0	54 000	1,3	9 000	2,7
BS	9	0,209	5,0	1,1	60 000	1,2	10 200	2,5
BS	10	0,203	2,7	0,6	48 000	1,4	9 000	2,7
BM	11	0,209	4,3	0,9	48 000	1,5	15 000	1,7
BM	12	0,210	3,1	0,65	93 600	0,8	12 000	2,1
BM	13	0,183	3,5	0,65	30 000	1,9	12 000	1,6
CG	14	0,286	22,8	6,5	21 000	6,5	6 000	7,9
CM	15	0,303	1,2	0,4	108 000	1,4	66 000	0,8

**

E. — DISCUSSION DES RESULTATS - CONCLUSION

Les résultats présentés au paragraphe précédent peuvent être jugés soit par comparaison avec les prévisions théoriques simples, soit en eux-mêmes.

La théorie simple découlant de l'intégration des équations de Fick voudrait que la courbe $P = f(t)$ ne présente pas de maximum. Pratiquement, dans tous nos essais, les courbes expérimentales que nous avons obtenues présentaient un maximum plus ou moins marqué. Nous avons vu que cette divergence entre la théorie et l'expérience pouvait passer inaperçue lorsque les résultats étaient présentés sous la forme de volumes diffusés en fonction du temps. L'examen attentif des résultats de diffusion publiés laisse généralement apparaître cette divergence, lorsque les essais ont été poussés un temps assez long, ce qui n'est pas toujours le cas. Par exemple, la *figure 42*, limitée au temps de 5 000 mn, pourrait laisser croire que le phénomène étudié est conforme à la théorie. La *figure 41*, qui ne représente pourtant qu'une partie de l'essai, montre cependant qu'on ne peut pas parler de régime permanent atteint durant cet essai.

Indépendamment de la forme des courbes obtenues, on serait en droit d'attendre une reproductibilité correcte des essais effectués dans des conditions supposées identiques. Il n'en est pas ainsi dans nos essais et il ne nous est pas possible de sélectionner les « bons » essais des « mauvais », car, ayant opéré dans des conditions aussi identiques que possible, les différences sont inexplicables.

Nous noterons, toutefois, que les résultats concernant la perméabilité maxima rapportée à un échantillon d'épaisseur unité ($P_{m,e}$) est la donnée la plus sûre puisqu'il ne se mêle pas à son estimation des erreurs graphiques pouvant être importantes.

Pour l'acier extra doux, $P_{m,e}$ varie avec l'épaisseur et avec la densité de courant. Il ne nous est pas possible de prendre position dans la controverse entre les auteurs qui pensent que la perméabilité varie comme l'inverse de l'épaisseur et ceux qui pensent avoir trouvé une loi différente [52].

D'ailleurs, tant que ne sera pas levée l'indétermination sur la forme réelle des courbes correctes de diffusion, la loi de variation de la perméabilité en fonction de l'épaisseur ne pourra pas être déterminée avec certitude.

L'imprécision de nos résultats nous interdit de dire si la perméabilité varie bien comme la racine carrée de la densité de courant. Notons que cette loi de variation fait intervenir les perméabilités obtenues en régime permanent et que nous n'avons pas réellement pu obtenir un tel régime.

On doit aussi remarquer que le fait de ne pas présenter de maximum, n'est pas un critère suffisant de la conformité de l'expérience à la théorie. En effet, les courbes que nous avons obtenues peuvent être grossièrement décrites comme la superposition de la courbe théorique et d'une courbe de même allure s'étendant dans le domaine des perméabilités négatives et d'amplitude plus faible. Dans ces conditions, le déplacement de cette dernière courbe le long de l'axe des temps — qu'on interpréterait comme l'apparition plus ou moins tardive d'un abaissement brusque de la concentration sur la face d'entrée — permet d'obtenir des courbes résultantes avec ou sans maximum. Ceci montre bien que la géométrie des courbes devrait être étudiée en détail, avant de conclure à la validité des équations de Fick où D est considérée comme constante.

Les critiques concernant les résultats sur l'acier extra doux sont évidemment valables pour ceux obtenus sur les aciers faiblement alliés. Connaissant les limites de précision qu'on a pu atteindre, il est toutefois possible de dégager le fait important suivant :

Les structures se classent suivant les perméabilités décroissantes dans l'ordre qu'on a déjà rencontré lors des études sur la fragilité. Les structures les plus fragiles sont donc celles qui ont la plus faible diffusivité et qui sont capables d'absorber la plus grande quantité d'hydrogène, toutes choses étant égales par ailleurs. Les structures les moins susceptibles à l'hydrogène sont celles qui ont la meilleure perméabilité à l'hydrogène. Il est d'ailleurs tout à fait remarquable que l'acier au nickel-chrome-molybdène, qui présente à l'état globulisé une très faible susceptibilité à l'hydrogène, possède dans le même état une diffusivité très élevée, probablement supérieure à celle de l'acier extra doux recuit. Il semble donc que le facteur prédominant de la diffusion de l'hydrogène dans les aciers faiblement alliés consiste en l'état d'équilibre thermodynamique du métal, représenté par une matrice ferritique chimiquement et géométriquement aussi parfaite que possible, associée à une précipitation des carbures aussi fine que possible, bien qu'il soit possible d'imaginer que certaines répartitions de carbures convenablement orientés pourraient accroître la diffusivité dans certaines directions privilégiées par ouverture de chemins préférentiels de pénétration.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nos études sur la diffusion de l'hydrogène nous ont conduit à critiquer les résultats cités dans la littérature. Ceci nous a amené à proposer une expression des résultats non plus sous forme de volumes diffusés cumulés en fonction du temps, mais sous forme de perméabilités, c'est-à-dire, à préférer l'utilisation de la courbe dérivée plutôt que celle de la courbe intégrale. Nous avons rendu possible l'exploitation de la courbe des perméabilités en donnant une analyse de cette courbe telle qu'elle résulte de la théorie de la diffusion. A notre connaissance, nous ne pensons pas qu'une telle exploitation ait été faite dans le domaine de la diffusion de l'hydrogène dans les métaux.

Au point de vue expérimental, nous avons abordé l'étude de la diffusion par le truchement des modifications du potentiel de surface provoquées par la présence d'hydrogène absorbé, et notre intérêt s'est porté principalement sur la forme de la courbe de variation du potentiel à la surface d'échantillons soumis sur leur autre face à un chargement en hydrogène. Si plusieurs expérimentateurs ont étudié l'amplitude de la variation totale du potentiel lorsqu'un régime permanent est établi, nous pensons être le premier à avoir tracé et tenté d'exploiter la courbe d'établissement de cette surtension au début du phénomène de diffusion de l'hydrogène. La controverse étant ouverte entre les différents auteurs sur la signification réelle du transfert de potentiel que nous avons étudié, nous avons exploité nos résultats avec des réserves sur leur validité. Quoi qu'il en soit, la forme des courbes que nous avons obtenues et le caractère très plausible des valeurs du coefficient de diffusion que nous en avons tirées, peuvent être versés au compte de la théorie qui lie la valeur de la surtension à la perméabilité.

La deuxième série d'expériences tendant à la mesure directe des perméabilités de l'acier doux recuit et de différentes structures d'aciers faiblement alliés n'a pas eu une reproductibilité satisfaisante. La masse des résultats que nous avons accumulés fait toutefois ressortir les points suivants :

- 1° Le chargement en hydrogène par électrolyse de solutions acides dépend de facteurs difficilement contrôlables.
- 2° La présence d'hydrogène provoque, à l'intérieur du métal des modifications géométriques pouvant aller jusqu'à l'échelle macrographique et entraînant des modifications du coefficient global de diffusion et ce, indépendamment d'une variation possible du coefficient de diffusion avec la concentration en hydrogène.
- 3° Malgré les restrictions dont il a été question lors de l'examen critique des résultats, il est manifeste que le classement, par diffusivités décroissantes, des structures micrographiques des aciers faiblement alliés, correspond globalement au même classement par susceptibilités à l'hydrogène croissantes. Ce résultat, rapproché de ce que l'on sait sur l'accroissement de la fragilisation et la diminution de la diffusivité par écrouissage, montre l'influence de l'équilibre thermodynamique de différents états structuraux sur les phénomènes de diffusion de l'hydrogène dans les aciers.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] P. AZOU. — Thèse de Docteur ès-Sciences Physique, Paris 1952.
- [2] P. BASTIEN et P. AZOU. — *Comptes Rendus*, 1951, 232, pp. 69-71.
- [3] P. BASTIEN et P. AZOU. — *Comptes Rendus*, 1949, 228, pp. 1337-1339.
- [4] P. BASTIEN et P. AZOU. — *Comptes Rendus*, 1949, 229, pp. 549-551.
- [5] M. GENSAMER. — *Trans. ASM*, 1946, 36, pp. 30-60.
- [6] J.D. HOBSON and J. HEWITT. — *J. Iron Steel Inst.*, 1953, 173, pp. 131-140.
- [7] P. BASTIEN et P. AZOU. — Proc. World Metallurgical Congress, 1951, pp. 535-552.
- [8] J.T. BROWN and W.M. BALDWIN. — *Journal of Metals*, 1954 pp. 298-303.
- [9] C. BENEDICKS. — *Rev. Metallurgie*, 1948, 45, pp. 9-18.
- [10] P. BASTIEN et P. AMIOT. — *Comptes Rendus*, 1954, 238, pp. 2238-2239.
- [11] J. DUFLOT. — Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris, 1951, n° 322.
- [12] Ch. CRUSSARD. — *Rev. Metallurgie*, 1953, 50, pp. 697-710.
- [13] A.H. COTTREL. — Progress in Metal Physics, Vol. 4, p. 245, Pergamon Press Ltd, London, 1953.
- [14] R.M. BARRER. — Diffusion in and through Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1951.
- [15] D.P. SMITH. — Hydrogen in Metals, The University of Chicago Press, Chicago 1948.
- [16] J.D. HOBSON and C. SYKES. — *J. Iron Steel Inst.*, 1951, 169, pp. 209-220.
- [17] J.H. ANDREW and others. — *J. Iron Steel Inst.*, 1947, 156, pp. 208-253.
- [18] J. BLETON, S. MISCHONSKIY, G. COIN et P. BASTIEN. — *Rev. Métallurgie*, 1951, 48, pp. 471-485.
- [19] F. de KAZINCZY. — *J. Iron Steel Inst.*, 1954, 177, pp. 85-92.
- [20] F. de KAZINCZY. — *Jernkont. Ann.*, 1955, 139, pp. 466-480.
- [21] U.V. BHAT and H.K. LLOYD. — *J. Iron Steel Inst.*, 1950, 165, pp. 382-389.
- [22] P. AMIOT, P. AZOU et P. BASTIEN. — *Comptes Rendus*, 1954, 239, pp. 164-166.
- [23] C.A. ZAPFFE, O.G. SPECHT. — *Transactions ASM*, 1947, 39, p. 193.
- [24] C.A. ZAPFFE, M.E. HASLEM. — *Transactions ASM*, 1947, 39, p. 241.
- [25] D. ALEXJEW und M. POLUKAROW. — *Z. Elektrochemie*, 1926, 5, pp. 248-249.
- [26] W.A. BELL and A.H. SULLY. — *J. Iron Steel Inst.*, 1954, 175, pp. 15-18.
- [27] R.P. FROHMBERG, W.J. BARNETT and A.R. TROIANO. — *Transactions ASM*, 1955, 47, pp. 892-925.
- [28] H.C. ROGERS. — *Acta Metallurgica*, 1954, 2, p. 167.
- [29] P. BASTIEN. — *Comptes Rendus*, 1941, 212, pp. 788-790.
- [30] P. BASTIEN. — *Comptes Rendus*, 1942, 214, pp. 354-357.
- [31] L.S. DARKEN and R.P. SMITH. — *Corrosion*, 1949, 5, pp. 1-16.
- [32] A.S. NOVICK. — Progress in Metal Physics, Vol. 4, Pergamon Press Ltd, London 1953.
- [33] C.G. SCHMIDT et Th. LÜCKE. — *Z. Ph.*, 1922, 8, pp. 152-159.

- [34] M. BODENSTEIN. — *Z. Elektrochemie*, 1922, 28, pp. 517-526.
- [35] A.H.Z. ATEN und Frl. M. ZIEREN. — *Rec. Trav. Chim.*, 1930, 49, pp. 641-657.
- [36] UHLIG, CARR and SCHNEIDER. — *Trans. Amer. Electro-chem. Soc.*, 1941, 79, p. 111.
- [37] A. HICKLING and F.W. SALT. — *Trans. Faraday Soc.*, 1942, 38, pp. 474-490.
- [38] H. FISCHER und H. HEILING. — *Z. Elektrochemie*, 1950, 54, pp. 184-190.
- [39] C. SMITHELLS and RANSLEY. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, 150, p. 172.
- [40] D.J. CARNEY, J. CHIPMAN and N. GRANT. — *Proc. Elec. Furnace Steel Conf. AIME*, 1948, pp. 34-45.
- [41] J.D. FAST. — *Rev. Tech. Philips*, 1941, 6, pp. 364-371.
- [42] C. WAGNER. — *J. of Metals Trans. AIME*, Jan. 1952, pp. 91-96.
- [43] P. BARDENHEUER und G. THANHEISER. — *Mitt. Kaiser - Wilhelm - Inst. für Eisenf.*, 1928, 10, pp. 323-344.
- [44] J. O'M. BOCKRIS. — *Chem. Rev.*, 1948, 43, pp. 525-577.
- [45] E. DARMOIS. — *J. Physique du Radium*, 1950, 11, pp. 577-582.
- [46] R. AUDUBERT. — Colloques Internationaux du CNRS (Paris), 1952, 39, pp. C 97 - C 104.
- [47] von W. GELLER und TAK-HO SUN. — *Arch. Eisenhüttenw.*, 1950, 11/12, pp. 423-430.
- [48] C. ZENER. — Imperfections in nearly perfect crystals - chap. 11, John Wiley and Sons, Inc., New York 1952.
- [49] J. DUTHEIL. — *An. Inst. Techn. Bâtiment et Trav. Publics*, Janvier 1942, n° 2.
- [50] G. DAWANCE. — *An. Inst. Techn. Bâtiment et Trav. Publics*, Mars 1950, n° 130.
- [51] E. HERZOG. — Comm. XXVI^e Cong. Int. Chimie Indust. Paris, Juin 1953.
- [52] H.R. HEATH. — *British J. Appl. Physics*, 1952, 3, pp. 13-18.
- [53] C.A. EDWARDS. — *J. Iron Steel Inst.*, 1924, 60, pp. 9-43.
- [54] T.N. MORRIS. — *J. Soc. Chem. Ind.*, Jan. 1935, pp. 7T - 13T.
- [55] W.A. BELL, G.J. METCALFE and A.H. SULLY. — *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, 1951, Advance Copy n° 2.
- [56] L.D. MCGRAW, W.E. DITMARS, C.A. SNAVELY and C.L. FAUST. — 1954, NACA TN 3164.
- [57] L.D. MCGRAW, C.A. SNAVELY, H.L. MOORE, P.T. WOODBERRY and C.L. FAUST. — 1952, NACA TN 2696.
- [58] P. BASTIEN et P. AMIOT. — *Comptes Rendus*, 1952, 235, pp. 1031-1033.
- [59] P. BASTIEN et P. AMIOT. — Proceedings fourth World Petroleum Congress Rome 1955, Section VII/B.
- [60] P. BASTIEN. — *Comptes Rendus*, 1945, 220, p. 220.
- [61] P. BASTIEN. — *Comptes Rendus*, 1945, 220, p. 833.
- [62] P. BASTIEN. — *Rev. de Métall.*, 1948, 65, p. 301.
- [63] P. BASTIEN et P. AMIOT. — *Comptes Rendus*, 1956, 242, pp. 1455-1458.
- [64] A. GÜNTHERSCHULZE, H. BETZ und H. KLEINWÄCHTER. — *Z. für Physik*, 1939, 111, pp. 657-679.
- [65] A. GÜNTHERSCHULZE und A. WINTER. — *Z. für Physik*, 1939, 112, pp. 648-653.
- [66] A. GÜNTHERSCHULZE und H. BETZ. — *Z. für Physik*, 1939, 114, pp. 82-91.
- [67] P. BASTIEN et P. AMIOT. — *Comptes Rendus*, 1955, 241, pp. 1760-1762.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Réflexion sur la loi de Fick

Vu et approuvé :

Paris, le 18 avril 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

EDITÉ PAR LE
CENTRE DE DOCUMENTATION SIDERURGIQUE
(C.D.S.)

6, Rue de Lota, PARIS (16^e)

Tél. : PAS. 26-61

EDITÉ PAR LE
CENTRE DE DOCUMENTATION SIDERURGIQUE
(C.D.S.)

6, Rue de Lota, PARIS (16^e)

Tél. : PAS. 26-61
